



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Zwilżalność warstw Al_2O_3 kształtowanych do zastosowań tribologicznych

Author: Mateusz Kamil Niedźwiedź

Citation style: Niedźwiedź Mateusz Kamil. (2021). Zwilżalność warstw Al_2O_3 kształtowanych do zastosowań tribologicznych. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH

WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH I TECHNICZNYCH

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Mgr inż. Mateusz Kamil Niedźwiedź

PRACA DOKTORSKA

***Zwilżalność warstw Al_2O_3 kształtowanych do zastosowań
tribologicznych***

Promotor pracy:

Dr hab. Władysław Skoneczny, prof. UŚ

Promotor pomocniczy pracy:

Dr Marek Bara

Sosnowiec 2021

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania

Panu Dr hab. Władysławowi Skonecznemu, prof. UŚ

za opiekę naukową, cenne uwagi merytoryczne, wyrozumiałość i wszelką pomoc.

Dziękuję serdecznie także promotorowi pomocniczemu

Dr Markowi Barze

za pomoc techniczną oraz uwagi merytoryczne, które przyczyniły się do ostatecznego kształtu pracy.

Pracownikom Instytutu dziękuję za pomoc techniczną i merytoryczną.

Rodzicom, narzeczonej dziękuję za wsparcie.

Spis treści

1. Wprowadzenie	5
2. Analiza literatury.....	8
2.1. Charakterystyka aluminium i jego stopów.....	8
2.2. Warstwy Al_2O_3 wytwarzane na stopach aluminium.....	11
2.2.1. Proces anodowania stopów aluminium	12
2.2.2. Rodzaje elektrolitów stosowanych do anodowania.....	13
2.2.3. Rodzaje anodowania	14
2.2.4. Warstwy Al_2O_3 do zastosowań tribologicznych.....	17
2.2.5. Technologia procesu anodowania	21
2.2.6. Modele warstw tlenkowych	22
2.3. Obróbka cieplno-chemiczna warstw tlenkowych	24
2.4. Zwilżalność i kąt zwilżania powierzchni	27
2.5. Swobodna energia powierzchniowa.....	35
2.6. Tribologia i sklerometria powierzchni	39
2.7. Podsumowanie analizy literatury	44
3. Teza, cel i zakres pracy	46
4. Materiał badawczy	48
4.1. Materiał do wytwarzania warstw tlenkowych.....	48
4.2. Materiał użyty w badaniach tribologicznych	48
5. Proces przygotowania próbek i warstw Al_2O_3	50
6. Aparatura i metodyka badawcza	54
6.1. Badania właściwości mechanicznych warstw.....	54
6.2. Badania właściwości sklerometrycznych warstw i ich analiza stereometryczna.....	54
6.3. Badania mikroskopowe i analiza obrazu.....	55
6.4. Badania zwilżalności i stanu energetycznego warstw.....	56
6.5. Badania składu chemicznego warstw	57
6.6. Badania tribologiczne i stereometryczne	58
7. Badania własne	59
7.1. Badania właściwości mechanicznych warstw.....	59
7.2. Badania sklerometryczne i analiza stereometryczna.....	63
7.3. Morfologia powierzchni i analiza obrazu	65

7.4. Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa.....	73
7.5. Nanostruktura oraz badania EDS i XRD	83
7.6. Badania tribologiczne i stereometryczne.....	96
7.7. Dyskusja wyników	111
8. Wnioski.....	114
Literatura	116
Streszczenie	128

1. Wprowadzenie

W XXI wieku, bardzo częstym kryterium doboru materiału jest jego stosunek masy do wytrzymałości. Bardzo dużą wagę przywiązuje się również do rozwiązań przyjaznych środowisku, dzięki czemu aluminium znajduje bardzo szerokie zastosowanie w inżynierii materiałowej [1]. Za najbardziej istotne zalety aluminium można uznać bardzo dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne, bardzo dobry stosunek masy do wytrzymałości, wysoką odporność na korozję oraz niewielki stopień trudności obróbki praktycznie we wszystkich procesach obróbczych takich jak m.in. wyłaczanie, bądź walcowanie, służących do formowania aluminium. Bardzo istotną zaletą aluminium jest poddawanie się niemal całkowitemu recyklingowi bez utraty przy tym swoich właściwości [2-4]. Aluminium bez dodatków stopowych charakteryzuje się niską wytrzymałością bezwzględną i niską temperaturą topnienia. [5]. Aby zwiększyć wytrzymałość mechaniczną aluminium należy połączyć go z takimi pierwiastkami jak: krzem, magnez, bądź miedź tworząc stopy [6]. Aluminium i jego stopy znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym oraz stoczniowym [7-10]. Aluminium samoczynnie poprzez działanie środowiska pokrywane jest cienką (kilka nanometrów) pasywacyjną warstwą tlenkową, która izoluje metal przed działaniem atmosfery. Niestety aluminium znajdujące się w środowisku kwaśnym lub zasadowym nie jest wystarczająco chronione przez wytworzoną samorzutnie warstwę, co przyczynia się do korozji, a w następstwie utraty masy aluminium [11-13]. Dlatego aby umożliwić dokładniejsze zabezpieczenie stopów aluminium przed korozją oraz uszkodzeniami mechanicznymi stosuje się proces tzw. anodowania (oksydacji) [14, 15]. Proces anodowania aluminium oraz jego stopów zaliczany jest do grupy procesów elektrochemicznych, charakteryzuje się on wytworzeniem na powierzchni aluminium bądź stopu aluminium cienkiej (kilka do kilkunastu mikrometrów) warstwy tlenkowej [16]. Warstwa tlenkowa wytworzona podczas anodowania charakteryzuje się dużo większą twardością niż czyste aluminium, również jest wielokrotnie twardsza od stopów aluminium (1700-2000 HV twardości warstwy Al_2O_3 , gdzie dla czystego aluminium około 30 HV oraz 200 HV dla stopu PA9) [17, 18]. Ważną cechą anodowych warstw z tlenku aluminium jest ich odporność na ścieranie. Przyczynia się to do szerokiego zastosowania warstw tlenkowych w skojarzeniach ślizgowych inżynierskich układów kinematycznych [19]. Z tego powodu często przeprowadza się badania weryfikujące wpływ parametrów anodowania na mechaniczne i tribologiczne właściwości warstw tlenkowych [20]. Przykładami takich badań są testy tarcia współpracujących powierzchni oraz testy zarysowań. Pozwalają one określić współczynnik tarcia, zużycie materiału, rodzaj zużywania ale także wartości obciążenia krytycznego powodującego uszkodzenie warstwy [21, 22]. Anodowanie prowadzi do wytworzenia na powierzchni aluminium warstwy Al_2O_3 , która w idealnej postaci zbudowana jest z regularnych porów w układzie heksagonalnym, z kolei z podłożem aluminium styka się cienką warstwą barierową. Wielkości porów występujących w warstwie tlenkowej w największym stopniu zależą od parametrów procesu anodowania oraz zastosowanej metody wytwarzania [23, 24]. Bardzo popularnym procesem zwiększającym odporność korozyjną oraz powodującym zasklepienie warstwy tlenkowej jest obróbka cieplno-chemiczna, zachowująca również zalety warstwy Al_2O_3 [25]. Proces ten powoduje przemianę w warstwie Al_2O_3 tlenku aluminium w jego uwodnione postaci takie jak: bemit $\gamma\text{-AlOOH}$ oraz

hydrargilit $\gamma\text{-Al(OH)}_3$. Przemiana tlenku aluminium spowodowana jest pęcznieniem ścianek komórek warstwy tlenkowej w efekcie ich uwodnienia [26]. Obróbka cieplno-chemiczna może doprowadzić również do wystąpienia procesu polegającego na wytworzeniu się na powierzchni Al_2O_3 pseudobemitowej subwarstwy, najczęstszym powodem wystąpienia tego procesu jest krótki czas (kilka minut) oraz niska temperatura [27].

Wielu naukowców prowadziło badania dotyczące obróbki cieplno-chemicznej warstw tlenkowych, natomiast zauważono wyraźny brak odniesienia w publikacjach wpływu tego procesu na zwilżalność warstw Al_2O_3 [28, 29]. Wielkość i ilość porów występujących w warstwach Al_2O_3 wpływa w istotny sposób na ich stan energetyczny, w związku z czym oddziałuje na właściwości umożliwiające przyciąganie i odpychanie cząsteczek wody (hydrofilowość i hydrofobowość) [30]. Podkreśla to istotność badań dotyczących zwilżalności warstw tlenkowych uzyskanych w procesie anodowania i ich obróbki cieplno-chemicznej. Aktualnie przywiązuje się bardzo dużą wagę do stanu energetycznego materiałów. Właściwości hydrofobowe materiałów (odpychające cząsteczki wody) a więc o niskiej zwilżalności powierzchni, pozwalają na bardzo częste wykorzystywanie ich w inżynierii powierzchni, najczęściej jako materiały antyoblodzeniowe lub samoczyszczące [31, 32]. Przeciwnościem materiałów hydrofobowych są materiały hydrofilowe (przyciągające cząsteczki wody) o wysokiej zwilżalności powierzchni. Mogą one znaleźć zastosowanie w biomateriałach, panelach fotowoltaicznych [33-35]. Stan energetyczny powierzchni ma również znaczący wpływ na właściwości mechaniczne i tribologiczne. Kąt zwilżania materiału, a tym samym swobodna energia powierzchniowa, znacząco przyczynia się do polepszenia smarowania materiałów oraz zmniejszenia tarcia [36-38]. Coraz więcej uwagi poświęca się tribologii warstw powierzchniowych w odniesieniu do stanu energetycznego powierzchni. Spowodowane jest to wpływem swobodnej energii powierzchniowej na przebieg procesów tribologicznych oraz na zjawiska takie jak zużycie ściernie i tworzenie filmu ślizgowego [39, 40]. Powierzchnia hydrofobowa to powierzchnia o kącie zwilżania większym niż 90° , mierzonym dla wody. Powierzchnia, na której kąt zwilżania dla wody wynosi powyżej 150° umownie jest nazywana powierzchnią superhydrofobową. Kiedy kąt zwilżania powierzchni wodą wynosi mniej niż 90° mówimy o hydrofilowości, a więc o przeciwieństwie hydrofobowości [41].

Można przytoczyć wiele prac autorów prowadzących badania dotyczące modyfikacji warstw Al_2O_3 poprzez obróbkę cieplno-chemiczną. W badaniach [42] autorzy skupili się na wytworzeniu warstwy tlenkowej na stopie aluminium 6061 za pomocą metody anodowania stałonapięciowego w elektrolicie, którego temperatura wynosiła 273 K. Wykorzystano elektrolit składający się z 15% roztworu H_2SO_4 , napięcie podczas anodowania wynosiło 15-30 V, a czas procesu 60 minut. W kolejnym kroku z użyciem metody zanurzeniowej, próbki zostały poddane modyfikacji w kwasie stearynowym przez 45 minut, w temperaturze 353 K, a następnie w etanolu w temperaturze 343 K. W ostatnim kroku warstwy zostały wysuszone w piecu w 353 K. Uzyskano powierzchnie o właściwościach hydrofobowych (kąty zwilżania $138\text{-}152^\circ$) a wartości kątów zwilżania zależne były od napięcia anodowania. Kolejne badania naukowcy prowadzili na stopie aluminium 1050 wykonując anodowanie stałonapięciowe (160-195 V) dwuetapowe w temperaturze 273 K. Użyto elektrolitu składającego się z 1% i 10,5% roztworu H_3PO_4 . Czas procesu wyniósł 60 minut w 1 etapie oraz 15-300 minut w 2 etapie. Pierwszy etap zakończył się zanurzeniem próbek w roztworze

6% H_3PO_4 , 1,8% CrO_3 oraz dejonizowanej wody o temperaturze 333 K. Przeprowadzono proces zwany „mokrym wytrawianiem chemicznym” w 5% roztworze H_3PO_4 o temperaturze 333 K w czasach wynoszących 60-150 min. Kolejne kroki modyfikacji warstw polegały na oczyszczeniu ultradźwiękami w roztworze acetonu, suszeniu w piecu w temperaturze 343 K przez 360 minut oraz modyfikacji zanurzeniowej w 5% roztworze $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ przez 90 minut. W końcowym etapie warstwy zostały natryskiwane silanem i poddane suszeniu. Modyfikacja kwasem laurynowym przyczyniła się do zwiększenia kątów zwilżania o 5-30°. Proces modyfikacji silanem pozwolił na uzyskanie powierzchni o właściwościach hydrofobowych i kącie zwilżania dla wody 146° [43]. Naukowcy w następnym przytoczonym artykule podjęli się anodowania stałonapięciowego (40 V), przeprowadzonego w czasie 420 minut wykorzystując jako elektrolit wodny roztwór $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Warstwy poddano modyfikacji zanurzeniowej w 0,3% roztworze politetrafluoroetyleny oraz zostały utwardzone w temperaturze pokojowej. Ostatni etap polegał na zanurzeniu próbek w roztworze 1,8% H_2CrO_4 i 6% H_3PO_4 o temperaturze 338 K. Modyfikacje przyczyniły się do uzyskania kątów zwilżania warstw 120° i 160° odpowiednio przed i po zanurzeniu w roztworze politetrafluoroetyleny [44]. W kolejnych badaniach naukowcy zajęli się dwuetapowym stałonapięciowym (194 V) anodowaniem aluminium. Jako elektrolitu użyto 1% roztworu H_3PO_4 o temperaturze 275 K. Pierwszy etap trwał 60 minut, następnie warstwy modyfikowano zanurzeniowo przez 40 minut w 6% roztworze H_3PO_4 i 2% roztworze H_2CrO_4 o temperaturze 323 K. Drugi etap anodowania trwał 300 minut, po którym warstwy zanurzono w dejonizowanej wodzie o temperaturze 373 K przez 1 minutę. Ostatnie kroki polegały na suszeniu próbek oraz na poddaniu ich działaniu pary heksametylosilazanu (HMDS) w czasie 240 i 540 minut. Modyfikacje w zależności od ilości i czasu trwania cykli działania HMDS doprowadziły do uzyskania kątów zwilżania 139°-153° (powierzchnie hydrofobowe) [45].

Wszystkie cytowane powyżej publikacje opisują głównie badania polegające na modyfikacjach warstw tlenkowych wytworzonych w procesie anodowania metodą stałonapięciową. Kolejna publikacja opisuje proces wytworzenia warstwy Al_2O_3 wykorzystując metodę stałoprądową (1-2 A/dm²) w czasie 120 minut. Naukowcy przeprowadzili anodowanie w elektrolicie składającym się z roztworu 5% H_3PO_4 o temperaturze 283-293 K. Część próbek została poddana obróbce plazmowej. Po zakończeniu obróbki wszystkie warstwy poddano modyfikacji zanurzeniowej w trichlorooctadecylosilano-heksanie przez 120 minut. Ostatni krok polegał na przemyciu próbek heksanem i suszeniu w piecu w temperaturze 333 K. Zmierzone kąty zwilżania wykazały wartości 152° (bez obróbki plazmowej) oraz 157° (po obróbce plazmowej) [32].

Z analizy literatury światowej wynika, iż znacząca większość badań naukowych obejmujących zwilżalność i stan energetyczny warstw Al_2O_3 , dotyczy w głównej mierze badań warstw Al_2O_3 po modyfikacji. Zauważono brak publikacji odnoszących się do wpływu parametrów anodowania. W przedstawionej poniżej pracy skupiono się w głównej mierze na wpływie parametrów anodowania (temperatura elektrolitu, gęstość prądowa, czas anodowania) oraz wpływie prowadzonej obróbki cieplno-chemicznej różnymi związkami chemicznymi (woda, siarczan sodowy, dwuchromian sodowy) na zwilżalność, a co za tym idzie stan energetyczny warstw tlenkowych. Następnie przeprowadzono badania wpływu zwilżalności warstw na ich parametry tribologiczne (współczynnik tarcia, zużycie masowe).

2. Analiza literatury

2.1. Charakterystyka aluminium i jego stopów

Aluminium w dzisiejszych czasach jest jednym z najczęściej stosowanych metali w przemyśle zaraz po żelazie oraz najczęściej występującym metalem w skorupie ziemskiej. Jego wykorzystanie rośnie z roku na rok czyniąc go metalem przyszłości. Na początku XXI wieku zużycie aluminium na świecie wynosiło około 29 milionów ton rocznie, a w roku 2017 wartość ta sięgnęła już 80 milionów ton rocznie. Przewiduje się wzrost zużycia tego metalu w 2030 roku do 120 milionów ton na rok. Szeroką skalę swojego zastosowania zawdzięcza szeregowi zalet. Do zalet aluminium można zaliczyć jego lekkość, dzięki której pozwala w znacznym stopniu zmniejszyć zużycie paliwa podczas transportu zarówno na lądzie, wodzie i w powietrzu, co przyczynia się również do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych. Kolejnymi ważnymi zaletami jest zdolność do recyklingu bez utraty swoich pierwotnych właściwości, wysoka plastyczność, duża odporność na korozję oraz bardzo dobra przewodność elektryczna i cieplna. Zalety te przyczyniają się do szerokiego zastosowania aluminium w budownictwie, kolejnictwie (wagony metra, wagony sypialniane), przemyśle samochodowym (ruchome dźwigi, kontenery samochodów ciężarowych), transporcie żeglugowym (łodzi motorowe), ale również w wymiennikach ciepła [46-48].

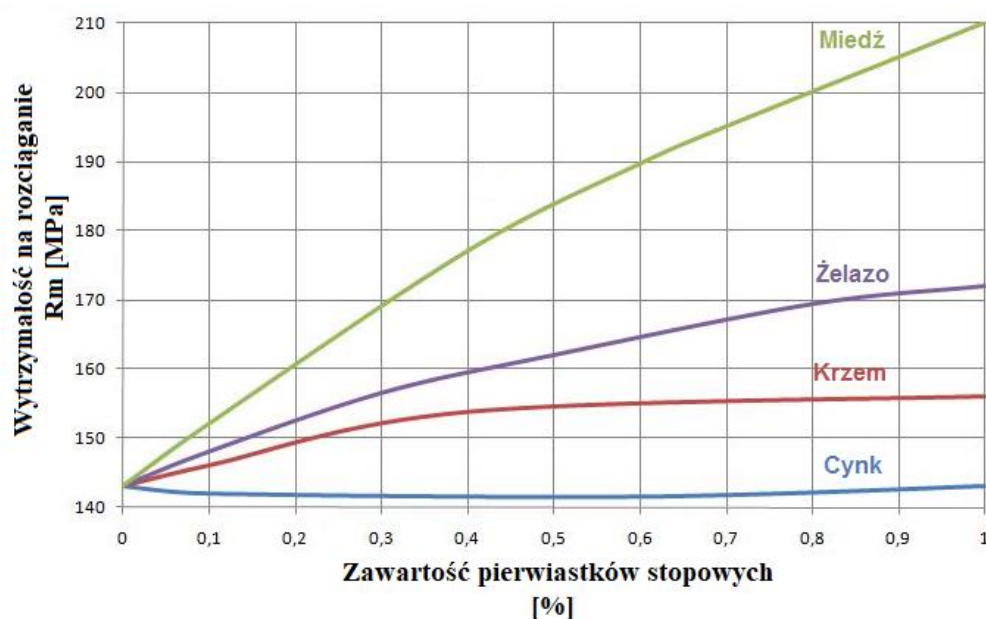
Aluminium jest metalicznym pierwiastkiem, którego temperatura topnienia wynosi 933 K, a gęstość jest równa $2,699 \text{ g/cm}^3$. Aluminium można wytwarzać na trzy różne sposoby uzyskując przy tym czystość od 99% do nawet 99,999%.

Pierwszym rodzajem jest aluminium do zastosowań komercyjnych, które wytwarzane jest z rudy boksytu składającej się najczęściej z bemitu, hydrargilitu, diaspora, ale także z zanieczyszczeń takich jak tlenek żelaza i krzemionka. Powstaje podczas redukcji Al_2O_3 w ogniwie elektrolitycznym.

Drugim rodzajem jest aluminium rafinowane, wytwarzane w procesie elektrorafinacji czystego aluminium używanego w celach komercyjnych. Jego czystość sięga nawet 99,99%.

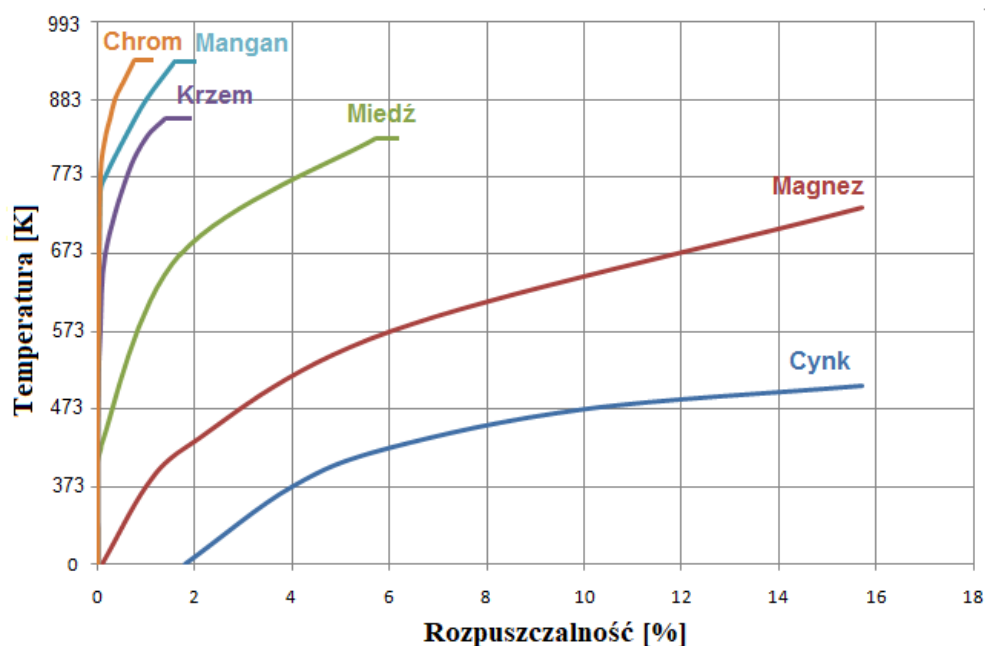
Jako ostatni rodzaj należy wymienić strefowo rafinowane aluminium, które wytwarzane jest przez tzw. rafinację strefową. W zależności od materiału wyjściowego i techniki pozwala uzyskać aluminium o poziomie zanieczyszczeń wynoszącym mniej niż $10^{-6}\%$ [49].

Czyste aluminium cechuje się dosyć niskimi właściwościami wytrzymałościowymi, w związku z tym jego zastosowanie jest mocno ograniczone. W celu polepszenia właściwości wytrzymałościowych aluminium, tworzy się jego stopy w połączeniu z pierwiastkami takimi jak: żelazo, miedź, magnez, krzem, cynk bądź mangan. Dodatki pierwiastków stopowych wpływają na wytrzymałość aluminium - szczególnie w połączeniu z utwardzaniem odkształceniowym na zimno bądź gorąco. Rysunek 1 przedstawia wpływ wybranych pierwiastków stopowych na wytrzymałość na rozciąganie stopów aluminium [50-52].



Rys.1. Wpływ wybranych pierwiastków stopowych na wytrzymałość stopów aluminium [52]

Pierwiastki stopowe mają określoną rozpuszczalność w aluminium, której wartość zmienia się w zależności od temperatury. Na rysunku 2 przedstawiono rozpuszczalność w aluminium wybranych pierwiastków stopowych w funkcji temperatury [53].



Rys.2. Rozpuszczalność wybranych pierwiastków stopowych w aluminium w zależności od temperatury [53]

Stopy aluminium można podzielić na dwie główne kategorie: do obróbki plastycznej i odlewnicze. Stopy aluminium do obróbki plastycznej składają się z dużo mniejszej zawartości dodatków stopowych niż stopy odlewnicze, co skutkuje gorszymi właściwościami plastycznymi stopów odlewniczych. Głównymi dodatkami stopowymi stopów aluminium do obróbki plastycznej jest magnez (do 6%), miedź (do 5%) oraz mangan, którego zawartość

w stopie wynosi maksymalnie 1,5%. Zarówno magnez jak i miedź są pierwiastkami zwiększającymi właściwości wytrzymałościowe stopów aluminium, co przyczynia się do ich zastosowania w większości stopów. Dodatkami stopowymi, które można spotkać rzadziej w stopach do obróbki plastycznej i w mniejszych ilościach są: chrom, nikiel, tytan oraz krzem. W podziale stopów do obróbki plastycznej wg normy PN-EN 573-1:2006 seria jest czterocyfrowa. Pierwsza cyfra oznacza aluminium niestopowe lub grupę stopu aluminium charakteryzowaną przez pierwiastek stopowy o największej zawartości procentowej. Drugą cyfrą oznacza się modyfikację aluminium (1-9), bądź jej brak (0). Ostatnie dwie cyfry odpowiadają zawartości czystego aluminium w stopie. Popularna jest również Norma PN-EN 573-3:2005 zawierająca system oznaczeń aluminium i jego stopów na podstawie symboli chemicznych. W tabeli 1 przedstawiono podział stopów aluminium do obróbki plastycznej charakteryzowany przez pierwszą cyfrę.

Tabela 1. Podział stopów aluminium do obróbki plastycznej

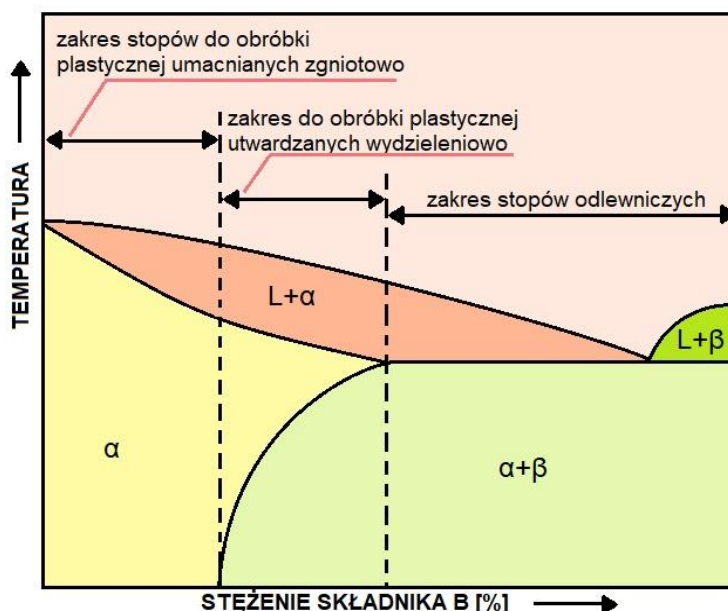
Seria	Skład stopu	Zastosowanie
1xxx	Aluminium o czystości minimum 99%.	Przemysł elektryczny i chemiczny.
2xxx	Główny pierwiastek stopowy to miedź, dodatkowe pierwiastki to magnez oraz mangan.	Przemysł lotniczy (dzięki wysokiej wytrzymałości, granica plastyczności do 455 MPa).
3xxx	Główny pierwiastek stopowy to mangan.	Ogólne przeznaczenie architektoniczne.
4xxx	Główny pierwiastek stopowy to krzem.	Pręty spawalnicze i arkusze lutownicze.
5xxx	Główny pierwiastek stopowy to magnez.	Kadłuby łodzi, trapy rufowe oraz inne produkty narażone na działanie środowiska morskiego. Stop nadaje się do obróbki plastycznej na gorąco i zimno.
6xxx	Główne pierwiastki stopowe to magnez i krzem.	Części samochodowe, wytłaczanie architektoniczne.
7xxx	Główny pierwiastek stopowy to cynk, dodatkowe pierwiastki to miedź, magnez, chrom i cyrkon.	Elementy konstrukcyjne statków powietrznych oraz w innych aplikacjach o wysokiej wytrzymałości. Najmocniejszy stop aluminium o granicy plastyczności ≥ 500 MPa.
8xxx	Pozostałe stopy aluminium, mogą zawierać znaczne ilości cyny, litu i/lub żelaza.	-

Stopami aluminium do obróbki plastycznej, których właściwości pozwalają na wykorzystanie w obróbce cieplnej, są stopy z serii 2xxx, 6xxx, 7xxx oraz wybrane z 8xxx.

Stopy odlewnicze zawierają dużo większą zawartość pierwiastków stopowych (5-25%). Najczęściej występującymi pierwiastkami jest: krzem, miedź, nikiel, magnez oraz cynk. Cechami charakterystycznymi stopów odlewniczych jest niski skurcz i dobra lejność.

Stopy odlewnicze są klasyfikowane w podobny sposób jak stopy aluminium do obróbki plastycznej, wzmacniane są również przez te same mechanizmy. Największa różnica zauważalna jest w dużo większej ilości zastosowanych pierwiastków stopowych, szczególnie krzemu w porównaniu ze stopami do obróbki plastycznej. Stopy odlewnicze aluminium znajdują szerokie zastosowanie przy produkcji tłoków spalinowych, na które działają duże siły oraz w elementach przemysłu elektrycznego i okrętowego o dużych obciążeniach. Rodzaje stopów odlewniczych oznaczane są z użyciem systemu trzycyfrowego i wartości dziesiętnej. Liczby 1 i 2 w wartościach dziesiętnych dotyczą składu wlewków, które po stopieniu i przetworzeniu powinny dawać skład chemiczny adekwatny do wymagań specyfikacji odlewniczej. Stopy odlewnicze aluminium używane do obróbki cieplnej to stopy z serii 2xx, 3xx oraz 7xx. W przypadku oznaczeń stopów aluminium na podstawie symboli chemicznych, stopy odlewnicze charakteryzują się literą C [1, 4, 53-55].

Na rysunku 3 przedstawiono fragment wykresu równowagi stopów aluminium. Na wykresie zaznaczono zakresy stopów do obróbki plastycznej zarówno umacnianych zgniotowo jak i utwardzanych wydzieleniowo oraz zakres stopów odlewniczych [56].



Rys.3. Fragment typowego wykresu równowagi stopów aluminium [56]

2.2. Warstwy Al_2O_3 wytwarzane na stopach aluminium

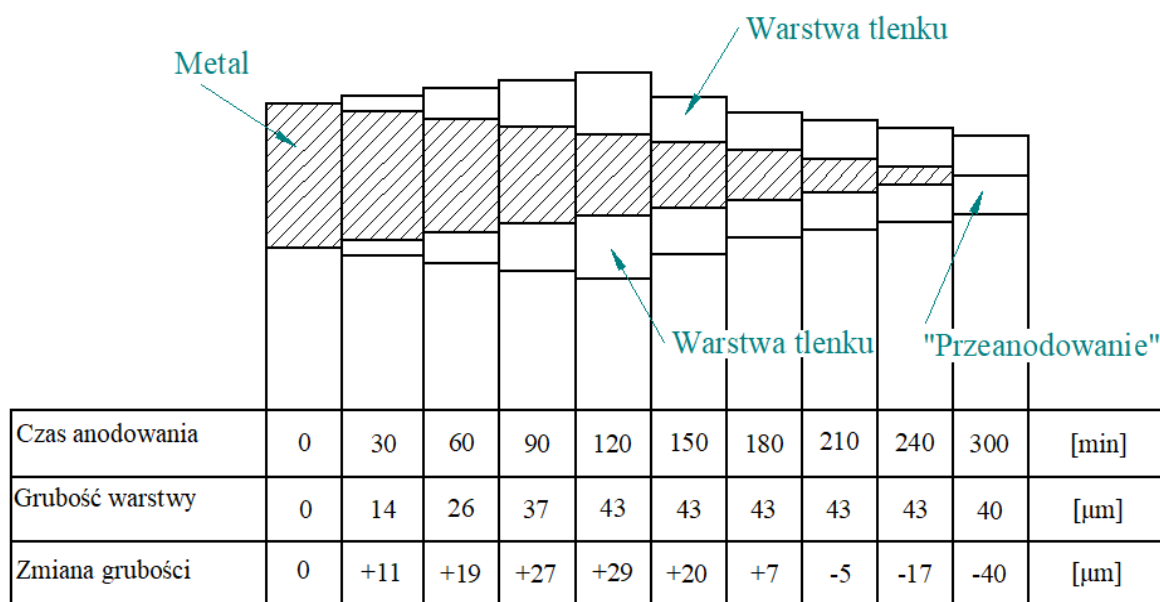
W celu poprawy właściwości zarówno fizycznych, jak i powierzchniowych aluminium i jego stopów (twardość, odporność na ścieranie i korozję) pokrywa się jego powierzchnie warstwą tlenkową Al_2O_3 z użyciem metody anodowego oksydowania (anodowania). Poprawa właściwości powierzchni aluminium poprzez anodowanie przyczyniła się do dużo szerszego zastosowania aluminium i jego stopów w różnych dziedzinach przemysłu takich jak: przemysł lotniczy, maszynowy, motoryzacyjny, elektroniczny oraz w nanotechnologii (produkcja membran do czujników oraz nanoprzewodów) [57-64].

2.2.1. Proces anodowania stopów aluminium

Proces anodowania jest jednym z procesów elektrolizy i podobnie jak każdy proces elektrochemiczny przeprowadzany jest zgodnie z prawem Faraday'a, dokładniej mówiąc określona ilość energii elektrycznej powoduje przemianę aluminium w określoną ilość tlenku aluminium. Płytką aluminium zanurzona w elektrolicie jest anodą, z kolei katoda jest najczęściej wykonana ze stali nierdzewnej, bądź ołowiu. Warstwa tlenkowa powstaje na powierzchni aluminium w momencie gdy jest ono zanurzone w elektrolicie oraz gdy stanowi anodę w obwodzie elektrycznym. Aby anodowanie było możliwe elektrolit musi zawierać aniony, w których skład wchodzi konstytucyjnie związany tlen. Połączenie się tlenu z materiałem anody (aluminium) spowodowane jest takimi procesami jak: migracja jonów, dysocjacja, rozładowywanie się jonów na elektrodzie oraz szeregiem innych procesów chemicznych. Proces utleniania aluminium można wyrazić następującym równaniem:



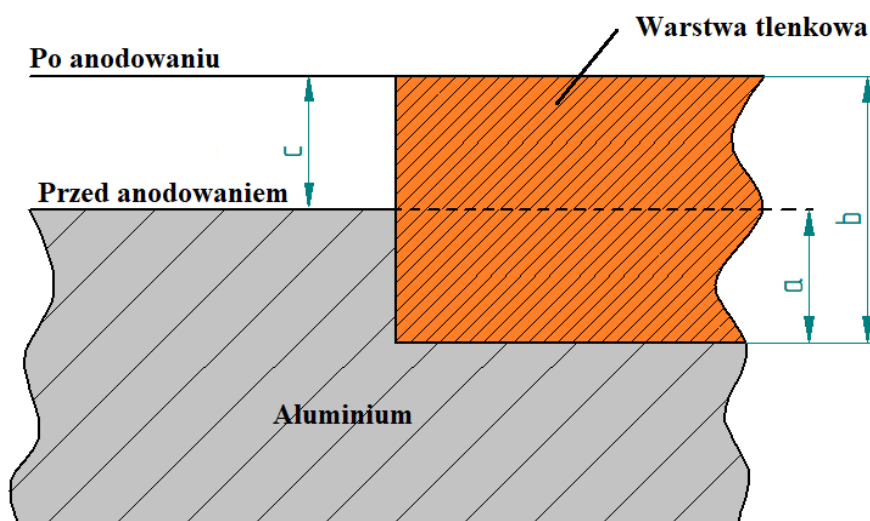
Warstwa Al_2O_3 powstaje kosztem utraty metalu z powierzchni stopu, dzięki czemu uzyskuje bardzo wysoką przyczepność do podłoża, bez możliwości oddzielenia jej od aluminium w sposób mechaniczny. Warstwa anodowa wytworzona na aluminium w swoim składzie posiada uwodniony tlenek $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lub AlOOH , a więc charakteryzuje się niejednorodnym składem chemicznym. Teoretyczna ilość elektryczności niezbędna do wytworzenia 1 μm warstwy tlenkowej na powierzchni 1 dm^2 wynosi 0,042-0,049 Ah. Niestety wartość teoretyczna wytworzonego tlenku nie do końca odpowiada jego zasadniczej ilości dla procesu, ze względu na jego wtórną rozpuszczalność przez elektrolit. Podczas procesu anodowania znaczącym czynnikiem obok natężenia prądu wpływającego na grubość warstwy tlenkowej jest czas procesu [65]. Na rysunku 4 przedstawiono wpływ czasu anodowania na grubość warstwy Al_2O_3 .



Rys.4. Wpływ czasu anodowania na grubość warstwy Al_2O_3 [65]

Aluminium w wyniku zbyt długiego anodowania może zostać „przeanodowane”, w wyniku czego następuje całkowite rozpuszczenie aluminium, przez co warstwy są przezroczyste.

Warstwa tlenkowa składa się z dwóch warstw. Pierwszej wewnętrznej zwanej warstwą zaporową bądź barierową, o grubości do maksymalnie setek nanometrów. Druga warstwa jest dużo grubsza (do kilkuset μm) o porowatej strukturze. Naukowcy [66] na podstawie badań stwierdzili, iż warstwa Al_2O_3 o porowatej strukturze ma budowę komórkową, która powstaje w wyniku rozpuszczającego działania elektrolitu na komórkę w podstawie poru. Formowanie porów w warstwie tlenkowej spowodowane jest procesem polegającym na rozpuszczaniu tlenku w cienkiej warstwie zaporowej poprzez przepływ prądu powodującego wzrost temperatury elektrolitu [67]. Rozpuszczalność elektrolitu ma zdecydowany wpływ na grubość warstwy Al_2O_3 , grubość warstwy barierowej, ale także na porowatość całej warstwy [59, 68, 69]. Na rysunku 5 przedstawiono miejsce zlokalizowania warstwy tlenkowej na aluminium.



Rys.5. Miejsce zlokalizowania warstwy Al_2O_3 na aluminium: **a** - ubytek aluminium, **b** - grubość warstwy, **c** - przyrost warstwy [70]

Obliczenia stechiometryczne składu warstwy Al_2O_3 wykazują, iż skład warstwy powinien zawierać: 52,92% aluminium oraz 43,2% tlenu. Jednak przeprowadzone badania przez naukowców polegające na analizie składu chemicznego EDS wykazują, iż jedynie środkowa część warstwy wykazuje zbliżony skład chemiczny do obliczeń stechiometrycznych [71]. Obszary zlokalizowane przy powierzchni warstwy tlenkowej charakteryzują wyższą zawartością tlenu, z kolei miejsca znajdujące się bliżej podłoża zawierają więcej aluminium.

2.2.2. Rodzaje elektrolitów stosowanych do anodowania

Znana jest bardzo duża ilość elektrolitów stosowanych do anodowania aluminium. Wśród głównych składników elektrolitów wymienić należy: kwas chromowy (H_2CrO_4), kwas siarkowy (H_2SO_4) oraz szczawiowy ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) i fosforowy (H_3PO_4). Szerokie zastosowanie znajdują również dwuzasadowe kwasy organiczne takie jak: kwas bursztynowy, borowy, sulfosalicylowy, maleinowy, cytrynowy i fталowy [72, 73, 74]. Najczęściej stosowane elektrolity przy wytwarzaniu warstw tlenkowych z użyciem anodowania, wraz z zastosowaniem i grubością warstwy przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Rodzaje elektrolitów do anodowania wraz z zastosowaniem [65]

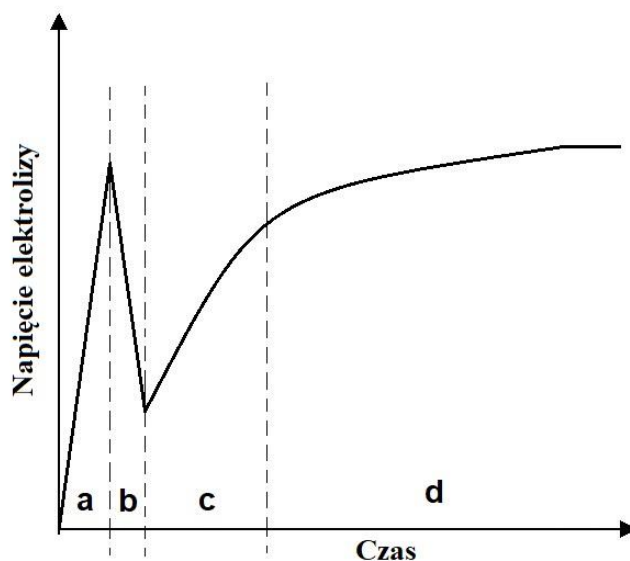
Skład elektrolitu (roztwór)	Zastosowanie	Grubość warstwy [μm]
H ₂ SO ₄ , H ₂ CrO ₄ lub H ₂ C ₂ O ₄	Warstwy ochronne (antykorozyjne) i dekoracyjne	5-150
H ₃ BO ₃	Warstwy elektroizolacyjne stosowane w produkcji kondensatorów	0,1-1
H ₃ PO ₄	Podwarstwy pod powłoki metalowe, lakiernicze lub środki smarne i kleje	1-5
H ₂ SO ₄ lub C ₂ H ₂ O ₄	Warstwy techniczne o wysokiej odporności na ścieranie (powłoki twarde)	25-150

Bardzo ważną cechą elektrolitów stosowanych w procesie anodowania jest ich zdolność rozpuszczania. Elektrolity ze względu na zdolność rozpuszczania można podzielić na elektrolity o: dużej, średniej i niskiej zdolności wtórnego rozpuszczania, bądź na 1, 2 i 3 klasę. Elektrolity o niskiej zdolności wtórnego rozpuszczania (kwas borowy-H₃BO₃) znajdują specjalne zastosowanie w produkcji m.in. kondensatorów elektrolitycznych. Kwas chromowy (H₂CrO₄), siarkowy (H₂SO₄) i szczawiowy (C₂H₂O₄) należą do grupy elektrolitów o średniej rozpuszczalności tlenku aluminium, w związku z czym stosuje się je do anodowania w celach ochronnych. Ostatnia grupa, czyli elektrolity cechujące się dużą zdolnością rozpuszczania wtórnego znajdują szerokie zastosowanie w elektrolitycznym polerowaniu aluminium, za przykłady należy wymienić tutaj: chlorowódor (HCl), wodorotlenek sodu (NaOH) oraz wodorotlenek potasu (KOH) [65, 75].

2.2.3. Rodzaje anodowania

Można wyróżnić kilka rodzajów anodowania: anodowanie stałoprądowe, impulsowe, prądem zmiennym, stałonapięciowe oraz prądem zmiennym nałożonym na stały.

Anodowanie stałoprądowe (DC) jest najczęściej stosowanym rodzajem anodowania w przemyśle [76]. Anodowanie stałoprądowe rozpoczyna się gwałtownym wzrostem napięcia, które jest konieczne do przebicia naturalnej warstwy zaporowej, po osiągnięciu wartości maksymalnej (napięcie krytyczne) zaczyna się zmniejszać [77]. Osiągnięcie wartości minimalnej powoduje przebudowanie warstwy zaporowej na granicy faz tlenek-elektrolit. W kolejnym etapie procesu następuje tworzenie się porów i ich pogłębianie prowadzące do wzrostu warstwy tlenkowej. Spowodowane jest to przez wzrost napięcia w czasie, jednak dużo wolniejszy niż na początku procesu. Wartość napięcia krytycznego maleje wraz ze wzrostem temperatury elektrolitu, z kolei rośnie wraz ze wzrostem gęstości prądowej [78, 79]. Rysunek 6 przedstawia wykres zależności napięcia podczas anodowania stałoprądowego (DC).

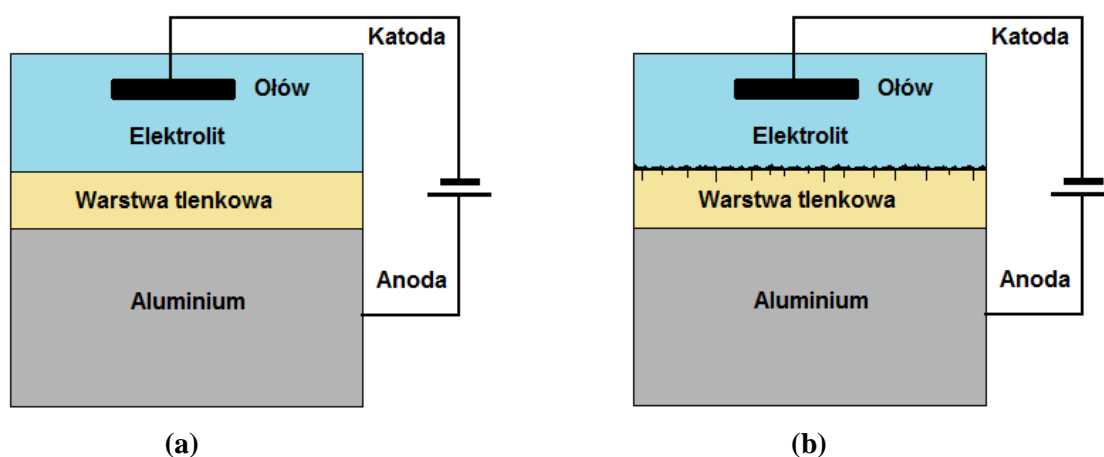


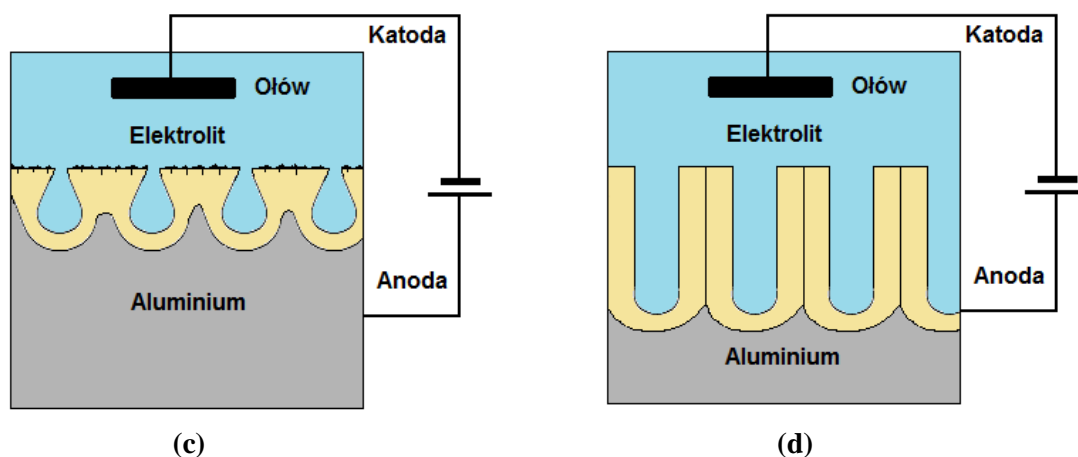
Rys.6. Przebieg napięcia w funkcji czasu podczas anodowania stałoprądowego

Tworzenie warstwy tlenkowej podczas procesu anodowania stałoprądowego przebiega według następujących procesów:

- a) tworzenie warstwy barierowej (zaporowej),
- b) rozprzestrzenianie się zaburzeń w warstwie tlenkowej (mikropęknięcia),
- c) proces tworzenia porów,
- d) wzrost warstwy tlenkowej wraz z pogłębianiem się porów.

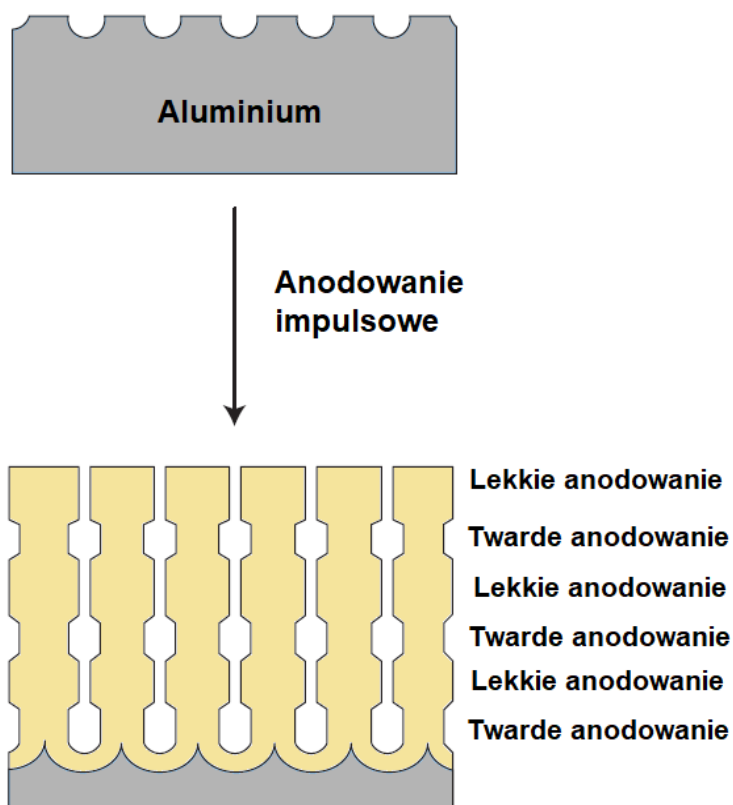
Interpretację graficzną procesów przebiegających podczas anodowania stałoprądowego, zależnych od zmian napięcia z rysunku 6 przedstawiono na rysunku 7 [79, 80].





Rys.7. Etapy tworzenia się warstwy tlenkowej podczas anodowania stałoprądowego [65]

Anodowanie impulsowe to proces, podczas którego gęstość prądu jest 2-5 razy wyższa niż w przypadku anodowania stałoprądowego (DC) przez okres od kilku milisekund do kilku sekund, następnie występuje okres znacznego spadku prądu, bądź nawet jego całkowity brak. Zwiększanie gęstości prądowej podczas anodowania zwiększa odporność warstw na ścieranie. Anodowanie impulsowe jest szczególnie przydatne do stopów trudnych w anodowaniu, pozwala również na rozproszenie wytwarzanego ciepła. Wytworzone warstwy cechują się zwiększoną jednorodnością struktury, niską porowatością i chropowatością [81, 82]. Na rysunku 8 przedstawiono w uproszczony sposób formowanie warstwy Al_2O_3 podczas anodowania impulsowego.



Rys.8. Schemat warstwy tlenkowej wytworzonej w anodowaniu impulsowym [83]

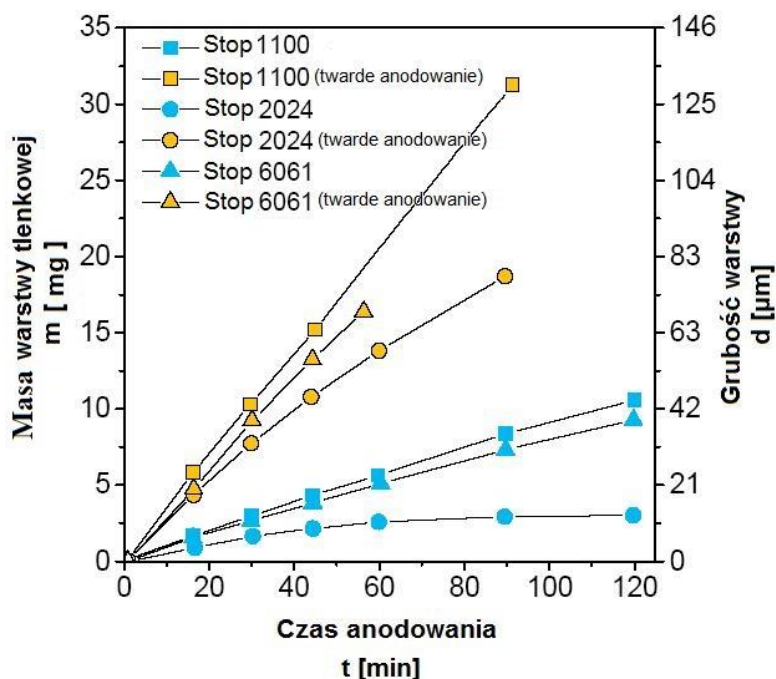
Anodowanie prądem zmiennym powoduje wytworzenie warstw Al_2O_3 o małej twardości i dużej elastyczności. Najczęstszym przeznaczeniem warstw wytworzonych w ten sposób są izolację drutów [84, 85].

Anodowanie stałonapięciowe często stosowane jest do wytwarzania warstw o dużej twardości, jednak wymaga to zastosowania wysokich napięć. W anodowaniu tym po rozpoczęciu procesu gęstość prądowa gwałtownie się zmniejsza do poziomu minimalnego, następnie rozpoczyna się powolny jej wzrost podczas trwania procesu. Sterowanie napięciem ma duży wpływ na morfologię wytwarzanych warstw [65].

Anodowanie prądem zmiennym nałożonym na stały również jest metodą często stosowaną do wytwarzania warstw na stopach trudno anodujących się. Metoda ta umożliwia pracę z niższymi napięciami, dzięki czemu występuje dużo niższe ryzyko spalenia próbki w trakcie procesu oraz dużo mniejsza konieczność chłodzenia elektrolitu. Uzyskuje się warstwy o dużej twardości i odporności na korozję. Komercyjnymi przykładami zastosowania tego rodzaju anodowania jest proces Hardasa początkowo wykonywany w kwasie szczawiowym, następnie zastąpiony siarkowym oraz proces Sanforda [65, 81].

2.2.4. Warstwy Al_2O_3 do zastosowań tribologicznych

Najczęściej stosowanymi warstwami Al_2O_3 do zastosowań tribologicznych są warstwy uzyskane podczas twardego anodowania. Znajdują bardzo szerokie zastosowanie w konstrukcjach maszyn przemysłowych (m.in. cylindry siłowników pneumatycznych lub cylindry sprężarek), dzięki takim zaletom jak: wysoka odporność na ścieranie, duża twardość i grubość [42, 86]. W związku z szerokimi możliwościami kształtowania warstw tlenkowych podczas wytwarzania (zależnie od potrzeb zastosowania) znajdują przeznaczenie w węzłach ślizgowych elementów technicznych pracujących w warunkach: smarowania konwencjonalnego, ograniczonego smarowania oraz tarcia technicznie suchego [70]. Grubość warstw wytwarzanych z użyciem anodowania twardego zawiera się w zakresie od kilku do ponad 100 μm . Grubość warstwy tlenkowej jest wynikiem kompromisu pomiędzy tempem wzrostu warstwy, zależnym od gęstości prądowej regulowanym prawem Faradaya, a tempem wtórnego rozpuszczania warstwy, zależnego od składu chemicznego i temperatury elektrolitu. Najlepszym sposobem osiągnięcia wysokiego przyrostu warstwy, jest stosowanie elektrolitów o niskiej rozpuszczalności warstwy i niskiej temperaturze oraz wykorzystywanie wysokich gęstości prądowych [59, 65, 68, 87]. Na rysunku 9 przedstawiono porównanie wzrostu grubości i masy warstwy Al_2O_3 wytwarzanej w procesie anodowego oksydowania oraz anodowania twardego trzech różnych stopów aluminium.



Rys.9. Masa i grubość warstw tlenkowych wytworzonych na trzech stopach aluminium podczas konwencjonalnego i twardego anodowania

Twarde anodowanie warstw tlenkowych początkowo przeprowadzane było jedynie w kwasie szczawiowym ($C_2H_2O_4$). Proces ten najczęściej przebiegał w roztworze o stężeniu od 3 do 5%, w temperaturze elektrolitu wynoszącej około 278 K, przy gęstości prądowej 1-2 A/dm². Dopiero badacze Smith oraz Tomaszow jako jedni z pierwszy zastosowali elektrolit składający się z roztworu kwasu siarkowego (H_2SO_4). Początkowo stosowano roztwór kwasu siarkowego o stężeniu wynoszącym 20%, anodowanie przebiegało w temperaturze 274-276 K. Gęstość prądową jaką używano zawierała się w granicach 2-5 A/dm², a grubość warstw dochodziła do 200 μm. W dzisiejszych czasach jako elektrolitu używa się kwasu siarkowego o mniejszym stężeniu, co skutkuje wzrostem twardości warstwy Al_2O_3 . Temperatura elektrolitu wynosi od 273 do 278 K, jednak w przypadku gdy temperatura elektrolitu wynosi 273 K stężenie H_2SO_4 w roztworze powinno być większe niż 15%. W tabeli 3 przedstawiono najpopularniejsze metody stosowane do anodowania twardego z najważniejszymi ich parametrami [65, 88].

Tabela 3. Metody stosowane w procesie anodowania twardego [65]

Nazwa metody	Rodzaj elektrolitu	Temperatura elektrolitu	Gęstość prądowa i napięcie
Metoda MHC	15% H_2SO_4	273-278 K	2-3 A/dm ² , 25-100 V
Metoda Hardes	6% $C_2H_2O_4$	277 K	Nakładanie prądu zmiennego 1 V na prąd stały o napięciu 0,5-0,6 V
Metoda Romera	25% H_2SO_4	277 K	3A/dm ² , nakładanie prądu zmiennego na prąd stały w stosunku 4:1

Metoda Sanford	5-7% H_2SO_4 , 3-6% ekstraktu z węgla brunatnego, 7% metanolu, 0,02-1% zwilżacza	282,5-285 K	3A/dm ² , do 130 V
----------------	--	-------------	-------------------------------

Twarde anodowanie w kwasie siarkowym (H_2SO_4) oraz szczawiowym ($C_2H_2O_4$) prowadzone jest w niskich temperaturach elektrolitu. Utrzymanie niskiej temperatury podczas procesu wymaga bardzo intensywnego chłodzenia, ponieważ wydzielane jest ciepło podczas anodowania w związku z egzotermiczną reakcją [89]. Zastosowanie elektrolitów trójskładnikowych pozwala na wytworzenie „twardych warstw” przy dużo wyższych temperaturach elektrolitu w zakresie 293-313 K. Wyższa temperatura elektrolitu ma także wpływ na rozmiary nanoporów. Powoduje również powstanie warstw o bardziej uregulowanej strukturze, ze względu na wyższą zdolność trawienia włókien warstwy wraz ze wzrostem temperatury elektrolitu. W anodowaniu przy zastosowaniu elektrolitów trójskładnikowych nie jest wymagane chłodzenie, jednak ciepło wytworzone podczas procesu jest wykorzystywane do sterowania właściwościami warstw tlenkowych [90, 91].

Warstwy tlenkowe zastosowane w kinematycznych węzłach ślizgowych nadają się do współpracy z metalami i materiałami ceramicznymi (ograniczone smarowanie) oraz z tworzywami sztucznymi (tarcie technicznie suche). Bardzo istotnym elementem decydującym o współpracy tribologicznej jest wytworzenie w przypadku tarcia technicznie suchego warstwy smarowej pomiędzy współpracującymi elementami. Przyczynia się ona do znacznej redukcji tarcia, co skutkuje niższym zużyciem współpracujących elementów [92-94]. Podczas tarcia technicznie suchego współpraca warstw Al_2O_3 przeprowadzana jest z tworzywami sztucznymi wykazującymi właściwości filmotwórcze, do których należy zaliczyć: grafit, PTFE, MoS_2 . Obecnie największe zastosowanie w elementach ślizgowych urządzeń i maszyn przemysłowych wykazują tworzywa zawierające PTFE (politetrafluoroetylen), które charakteryzują się bardzo niskim współczynnikiem tarcia. Niestety czysty PTFE posiada kilka istotnych wad jak: niska twardość, słabe przewodnictwo cieplne, czy pełzanie w wyniku obciążenia. W celu wykluczenia bądź zminimalizowania tych wad, opracowano tworzywa zawierające PTFE tylko jako środek smarny, przykładami są tworzywa: TG15, PEEK/BG, T5W, T7W. Biorąc pod uwagę warunki ograniczonego oraz konwencjonalnego smarowania, warstwy tlenkowe w wyniku odpowiedniej modyfikacji mogą współpracować z żeliwnymi pierścieniami tłokowymi jako gładzie cylindrów silników spalinowych. Wszystkie wymienione zastosowania wymagają wytworzenia warstw o różnych właściwościach. Skojarzenia bezsmarowe wymagają tlenków o niewielkiej chropowatości i porowatości powierzchni, z kolei w skojarzeniach smarowanych warstwy tlenkowe powinny posiadać znaczną porowatość i modyfikację metalem. Głównym przeznaczeniem twardych warstw Al_2O_3 jest współpraca z tworzywami posiadającymi właściwości tworzenia filmu ślizgowego, podczas tarcia technicznie suchego. Występowanie filmu w znacznym stopniu zmienia rodzaj współpracy z tworzywo/warstwa tlenkowa na tworzywo/tworzywo [70].

W celu sprawdzenia właściwości ślizgowych wytworzonej warstwy tlenkowej podczas

pracy w urządzeniu, w którym zostanie zastosowana, prowadzi się wcześniej tzw. testy tribologiczne. Odzworowuje się rzeczywiste warunki pracy skojarzenia tarcowego takie jak: prędkość ruchu, naciski jednostkowe, geometria styku, kinematyka i dynamika obciążenia, wartość przekrycia, smarowanie. Badania tribologiczne przeprowadzane są zarówno w warunkach laboratoryjnych oraz eksploatacyjnych. Badania laboratoryjne umożliwiają szczegółową analizę fizycznych zjawisk zużycia i tarcia oraz są porównywalne do rzeczywistych warunków eksploatacji maszyn [95]. Stan warstwy wierzchniej materiału cechuje się bardzo dużym znaczeniem w aspekcie trwałości oraz niezawodności współpracujących elementów maszyn. Powodem takiego stanu rzeczy jest działanie procesów i zjawisk, które pojawiają się podczas tarcia [17]. Właściwości tribologiczne są również ściśle powiązane ze zwilżalnością warstwy wierzchniej, a co za tym idzie z jej stanem energetycznym [36-38]. Bardzo wysoką odpornością tribologiczną cechują się warstwy Al_2O_3 wytworzone z użyciem metody anodowania twardego [94]. Niemniej jednak warstwy wytworzone z użyciem metody elektrolityczno-plazmowej charakteryzują się mocno zwartą budową i znaczną mikrotwardością, dzięki czemu ich odporność na zużycie jest jedną z najwyższych wśród warstw Al_2O_3 [96-98]. Anodowanie twarde wyróżnia się bardzo wszechstronnymi możliwościami zmian właściwości warstwy tlenkowej (chropowatość i morfologia powierzchni). Porowatość warstwy tlenkowej ma duże znaczenie w aspekcie smarowania podczas współpracy tribologicznej. Dokładniej mówiąc wysoka porowatość pozwala na wytworzenie na powierzchni warstwy filmu ślizgowego o wysokiej trwałości (współpraca z polimerem) oraz odgrywa ważną rolę w retencji środka smarnego (współpraca z ograniczonym smarowaniem) [94].

Wielu badaczy przeprowadzało testy tribologiczne warstw Al_2O_3 wytwarzanych różnymi metodami oraz stosując różne ich modyfikacje. Należy przytoczyć publikację [99], w której autorzy zajmowali się porównaniem właściwości tribologicznych warstw tlenkowych przed i po modyfikacji IF- WS_2 . Warstwy wytworzono przy stałej gęstości prądowej wynoszącej 3 A/dm^2 w czasie 60 minut w elektrolicie trójskładnikowym w temperaturze wynoszącej 303 K. Modyfikację IF- WS_2 wykonano z użyciem metanolu i glikolu etylenowego. Testy tribologiczne przeprowadzono z użyciem polimeru TG15 wykorzystując skojarzenie ślizgowe. Wykazano wyższy współczynnik tarcia i intensywność zużycia dla warstw niemodyfikowanych IF- WS_2 . W kolejnych badaniach [100] naukowcy przeprowadzili testy tribologiczne na warstwach Al_2O_3 modyfikowanych grafitem. Warstwy wytworzono przy użyciu twardego anodowania stałoprądowego o ładunku elektrycznym wynoszącym $180 \text{ A}\cdot\text{min}$ w trójskładnikowym elektrolicie o stałej temperaturze 303 K. Modyfikację warstw przeprowadzono technologią duplex. Jako partner tribologiczny użyte zostało tworzywo PEEK oraz kompozyty PEEK/BG i T5W. Wykazano, iż modyfikacja grafitem znacząco obniżyła siły tarcia oraz zmniejszyła zużycie tworzywa i kompozytów. Należy również przytoczyć publikację [101], w której autorzy zajęli się wytworzeniem warstw tlenkowych z użyciem anodowania galwanostatycznego stosując jako elektrolit 15% H_2SO_4 bez lub z dodatkiem $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, korundu i 60% zawiesiny PTFE. Warstwa o najlepszych właściwościach mechanicznych (wysoka twardość, wysoka odporność na zużycie oraz niski współczynnik tarcia), bez wad konstrukcyjnych wytworzona została podczas anodowania w 283 K, przy gęstości prądowej 1 A/dm^2 w elektrolicie z dodatkiem korundu i PTFE.

2.2.5. Technologia procesu anodowania

Powierzchnie aluminium bądź jego stopów przed rozpoczęciem procesu anodowania należy odpowiednio przygotować. Materiał do anodowania powinien być oczyszczony z zalegającego na nim tzw. naskórka powstającego podczas obróbki plastycznej oraz odtłuszczony, aby na powierzchni nie pozostawały żadne tłuste substancje uniemożliwiające całkowite zwilżenie próbki przez elektrolit. Najczęściej stosowanym sposobem oczyszczania powierzchni metalu jest zastosowanie rozpuszczalników organicznych, głównie chloroetylenu, bądź emulsji składającej się z: wody, olejku sosnowego, parafiny, kwasu olejowego oraz trójetanoloaminy. Oczyszczanie najczęściej wykonywane jest poprzez natryskiwanie. Bardzo często stosuje się również roztwory alkaliczne zawierające m.in. metakrzemian sodowy, bądź fosforan trójsodowy. Na uwagę zasługuje ponadto elektrolityczne oczyszczanie powierzchni przy napięciu 6-12 V oraz gęstości prądowej 4-10 A/dm², najczęściej w rozcieńczonym roztworze cyjanku [68].

Drugim krokiem przygotowania powierzchni stopów aluminium jest proces trawienia. Jedną z najprostszych kąpiei trawiących jest wodny roztwór wodorotlenku sodu (NaOH), najczęściej stosuje się temperaturę w granicach 313-333 K, jednak w przypadku materiału o małym zanieczyszczeniu temperatura roztworu powinna zawierać się w granicach od 288 K do 293 K w czasie maksymalnie do 2 minut. W przypadku powierzchni bardzo zanieczyszczonych czas ten powinien wynosić do około 10 minut. Często w celu usunięcia osadu nierozpuszczalnego w innych roztworach stosuje się kąpiel trawiącą składającą się z roztworu wodnego kwasu azotowego (HNO₃) w stężeniu 38%. W celu przeprowadzenia tylko „rozjaśnienia” powierzchni próbek wystarczające jest stężenie 10-20% kwasu azotowego [102, 103].

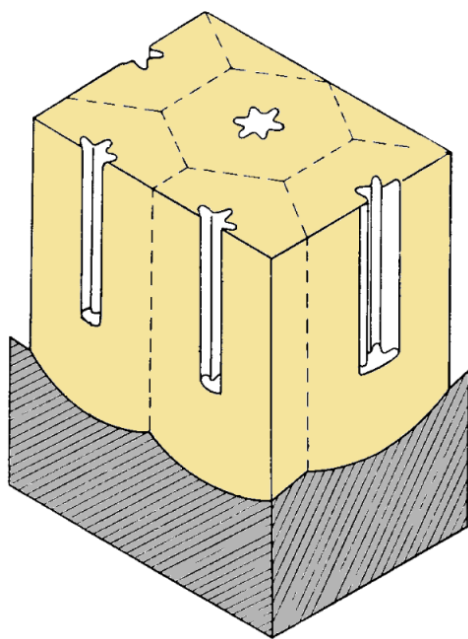
Próbki aluminiowe, które powinny charakteryzować się dużym połyskiem, po polerującej obróbce mechanicznej powinno się wystawić na działanie obróbki wyblyszczającej. Bardzo często stosowanym roztworem do wyblyszczania chemicznego jest roztwór składający się z: kwasu fosforowego, siarkowego, azotowego i borowego oraz węglanu miedziowego trójwodnego (metoda Alupol). Czas obróbki wynosi 1-5 minut, z kolei temperatura 373-378 K (w zależności od stężeń kwasów). Metoda Alupol stosowana jest zwykle przy wyblyszczaniu aluminium o czystości 99-99,5% oraz stopów aluminium. Stosuje się również metodę Erftwerk oraz Kynolbrite stosowaną głównie do stopów niezawierających miedzi [104].

Wszystkie procesy obróbcze należy bezzwłocznie zakończyć płukaniem próbek, dzięki czemu nie ma możliwości powstawania plam, ze związków używanych do obróbki. W celu usunięcia z powierzchni próbki warstwy, która osadza się podczas procesu wyblyszczania stosuje się tzw. kąpiele klarujące, składające się najczęściej z roztworu wodorotlenku sodu (NaOH), bądź roztworu kwasu fosforowego (H₃PO₄) i chromowego (H₂CrO₄). Próbki po kąpielach klarujących powinny być starannie wypłukane oraz zobjętnione w kwasie azotowym HNO₃ o stężeniu 10% [65].

Próbki, które będą długi czas przechowywane przed procesem anodowania należy poddać konserwacji. Konserwacja polega najczęściej na zanurzeniu materiału w roztworze chromianu sodowego (Na₂CrO₄) o stężeniu 20% przez 10 minut. Na koniec próbki powinny być przepłukane w wodzie destylowanej [65].

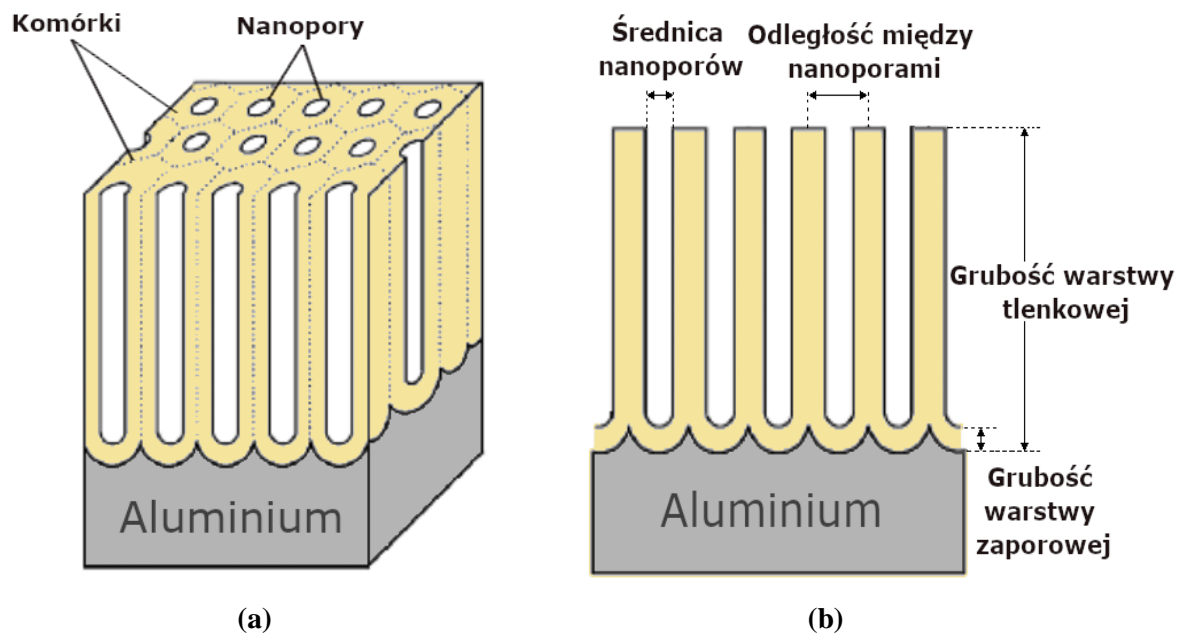
2.2.6. Modele warstw tlenkowych

Badacze F. Keller, M.S. Hunter oraz D.L. Robinson wysnuli i zapoczątkowali pierwsze teorie na temat budowy warstwy Al_2O_3 (rys. 10). Twierdzili, że pory w warstwie Al_2O_3 (warstwa porowata) powstają w wyniku rozpuszczania tlenku przez elektrolit, którego rozpuszczalność rośnie wraz ze wzrostem jego temperatury. Wzrost temperatury elektrolitu spowodowany jest przepływem prądu elektrycznego. Naukowcy zakładali, iż warstwa tlenkowa posiada budowę komórkową, w której każda komórka ma kształt sześciokąta. Z kolei pory wykazują kształt gwiazdy z sześcioma ramionami i osadzone są w centralnej części komórki [65-66, 85].



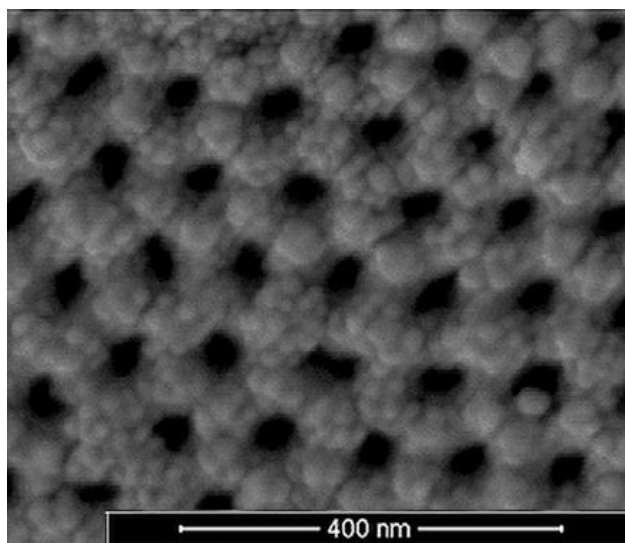
Rys.10. Model warstwy tlenkowej wg. Kellera, Huntera i Robinsona [65]

Jednym z najpopularniejszych modeli budowy warstwy Al_2O_3 wytwarzanej przy użyciu anodowania jest model według G. Sułka. (rys. 11). Model ten wyglądem i budową bardzo przypomina model zaproponowany przez Kellera, Huntera i Robinsona. Sułka stwierdził, iż warstwa porowata zbudowana jest z komórek w kształcie heksagonalnym z ułożonym w centrum komórki nanoporze. Wytwarzanie warstwy porowatej rozpoczyna się na powierzchni aluminium i polega na przebudowaniu warstwy naturalnej na warstwę zaporową (barierową), która następnie poprzez działanie prądu elektrycznego przekształcana jest w warstwę porowatą. Warstwa zaporowa podczas procesu anodowania rozpuszczana jest poprzez szybko tworzącą się warstwę porowatą dzięki działaniu prądu elektrycznego [105, 106].



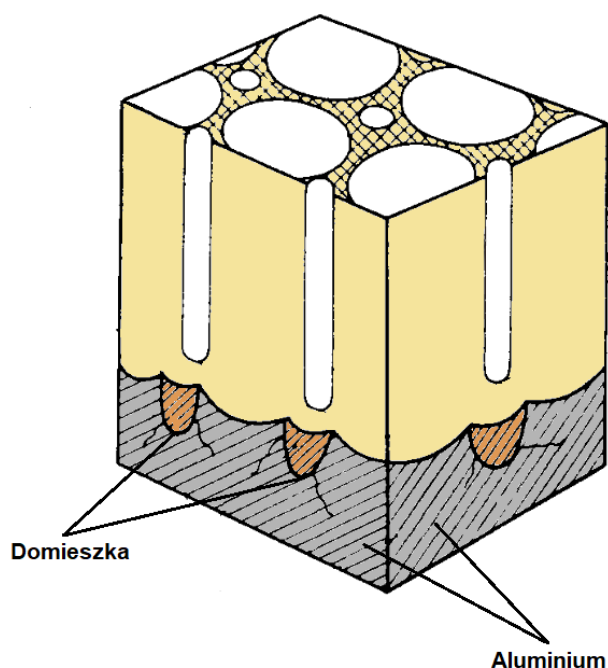
Rys.11. Model warstwy tlenkowej wg G. Sułka [107]

Na rysunku 12 zaprezentowano zdjęcie z mikroskopu SEM przedstawiające powierzchnię warstwy tlenkowej nasyconej srebrem, widać wyraźnie osadzenia srebra na komórkach w kształcie heksagonalnym oraz nanopory [106].



Rys.12. Zdjęcie SEM powierzchni warstwy Al_2O_3 wg. D. Sułka [108]

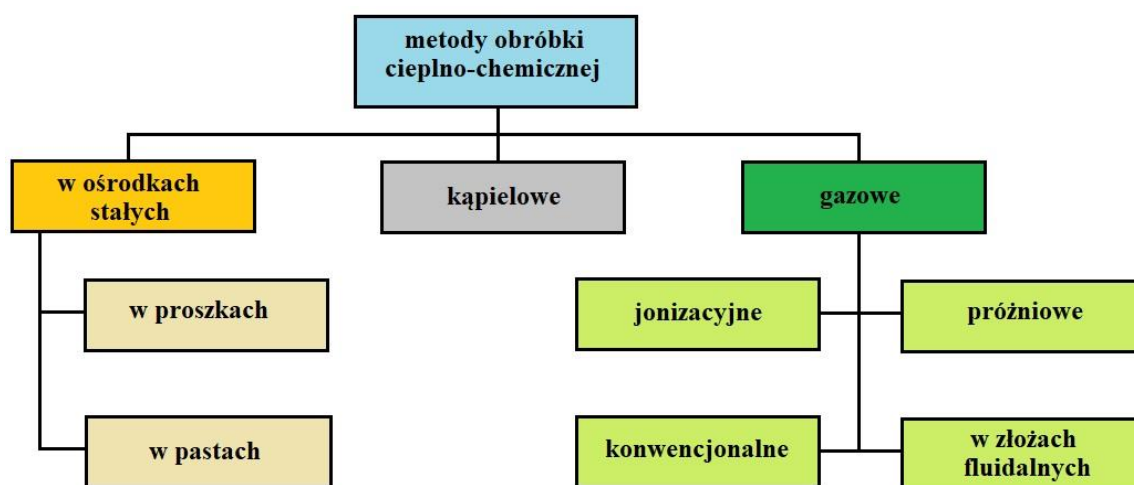
Według A. Bogojawleńskiego pory w warstwie tlenkowej znajdują się w miejscach styku micel, co stwierdzono na podstawie zdjęć wykonanych mikroskopem elektronowym. Model struktury warstwy Al_2O_3 zaprezentowano na rysunku 13. Bogojawleński zakładał, iż warstwa barierowa (zaporowa) zbudowana jest z mononów zmieniających się w micelle-poliony o kształcie cylindrycznym w wyniku działania prądu elektrycznego w czasie [65].



Rys.13. Model warstwy tlenkowej według Bogojawleńskiego [65]

2.3. Obróbka cieplno-chemiczna warstw tlenkowych

Obróbka cieplno-chemiczna warstw Al_2O_3 jest jednym z procesów składających się z szeregu zabiegów prowadzących do zmiany właściwości (najczęściej powierzchniowych) oraz składu chemicznego materiału poddanego obróbce, a szczególnie jego powierzchni. Najczęściej przeprowadza się ją w celu poprawy właściwości fizykochemicznych, bądź mechanicznych. Obróbka cieplno-chemiczna ma za zadanie dyfuzyjną zmianę składu chemicznego powierzchni, co w efekcie przyczynia się do uzyskania odpowiednich właściwości użytkowych. Obróbka cieplno-chemiczna wpływa na uzyskanie na powierzchni materiału innych właściwości niż występują w rdzeniu [109, 110]. Podział metod obróbki cieplno-chemicznej ze względu na stan ośrodka nasycającego przedstawiono na rysunku 14.



Rys.14. Podział metod obróbki cieplno-chemicznej ze względu na stan ośrodka nasycającego [109]

Obróbkę cieplno-chemiczną warstw Al_2O_3 stosuje się najczęściej w celu uszczelnienia porowatej powierzchni warstwy, zabezpieczenia korozyjnego, bądź zmian właściwości powierzchniowych. Poprawne wykonanie obróbki gwarantuje wysoką odporność powierzchni na działanie warunków atmosferycznych. Dzięki poprawnemu wykonaniu procesu uzyskuje się wzrost odporności na ścieranie z zachowaniem właściwości rdzenia oraz wyższą twardość powierzchni. Podczas procesu następuje hydratacja warstwy, a ścianki porów zaczynają pęcznieć w wyniku czego dochodzi do ich zamknięcia. Obróbka wywołuje przemianę w warstwie, w wyniku której Al_2O_3 zostaje przekształcone w jego uwodnione postacie jak: hydrargilit $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ oraz bemit $\gamma\text{-AlOOH}$. Prawidłowe przeprowadzenie procesu uwarunkowane jest utrzymaniem temperatury roztworu uszczelniającego w granicach 363-373 K w określonym czasie [65, 109, 110]. Najczęściej stosowanymi sposobami obróbki cieplno-chemicznej dla warstw Al_2O_3 jest obróbka przy użyciu:

a) siarczanu sodowego

Obróbka polega na zastosowaniu wodnego roztworu siarczanu sodowego ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) o pH zawierającym się pomiędzy 6-7. Wartość pH nastawia się za pomocą roztworu sody. Temperatura roztworu podczas procesu powinna wynosić od 371 do 373 K, a czas 30-60 minut (w zależności od grubości warstwy) [65, 111, 112].

b) roztworu soli niklu i kobaltu

Stosuje się wodny roztwór octanu niklowego $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, octanu kobaltowego $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz kwasu borowego H_3BO_3 . Roztwór powinien posiadać temperaturę 371-373 K o pH wynoszącym 5,7. Czas obróbki wynosi 30-60 minut. Metodę najczęściej stosuje się w obróbce warstw barwionych. Podczas procesu na powierzchni obrabianego materiału tworzy się niewielki nalot, którego osadzeniu można zapobiec poprzez zastosowanie dodatku 0,5-2% zwilżacza [65, 111].

c) dwuchromianu sodowego

Do obróbki wykorzystuje się wodny roztwór dwuchromianu sodowego ($\text{NaCr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), którego pH powinno wynosić 8-9, a temperatura podczas procesu 368-373 K. Długość procesu powinna się zawierać w przedziale 30-60 minut. Bardzo ważnym warunkiem wykonania prawidłowej obróbki cieplno-chemicznej z użyciem dwuchromianu sodowego jest brak jakiejkolwiek zawartości kwasu siarkowego w składzie roztworu do kąpieli. Dwuchromian sodowy nie może również znaleźć swojego zastosowania przy obróbce cieplno-chemicznej warstw Al_2O_3 barwionych oraz warstw dekoracyjnych, spowodowane jest to intensywnym barwieniem warstw na żółty kolor podczas obróbki. Dwuchromian sodu, który zostanie zaabsorbowany do warstwy tlenkowej dzięki działaniu inhibitującego w znacznym stopniu zwiększa odporność warstwy na korozję. W przypadku zadrapań na warstwie Al_2O_3 dzięki działaniu dwuchromianu sodu w miejscach tych nie występują ogniska korozji. Materiały, które bezpośrednio po procesie anodowania poddawane są procesowi obróbki cieplno-chemicznej powinny być dokładnie wypłukane w wodzie

destylowanej, ponieważ roztwór nie może być zanieczyszczony kwasami, które używane są jako elektrolity podczas anodowania [65].

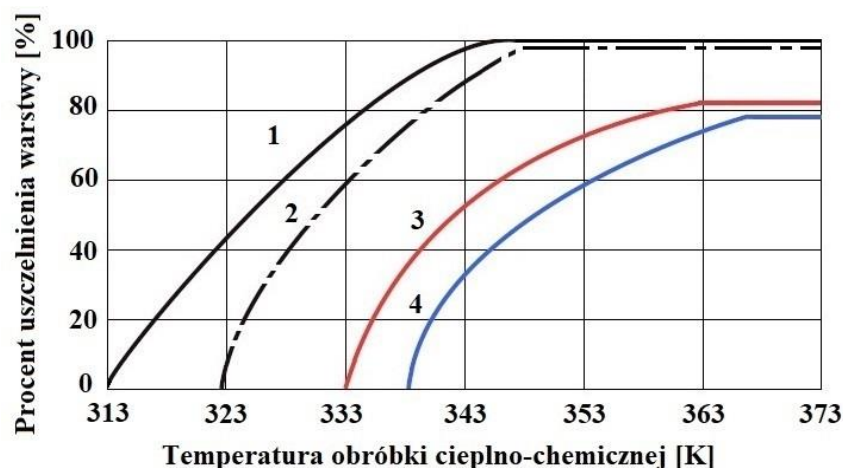
d) gorącej wody

Obróbka cieplno-chemiczna wykonywana z użyciem wody jest jedną z najczęściej stosowanych metod obróbki cieplno-chemicznej warstw tlenkowych, ze względu na obojętność wody dla środowiska. Przy użyciu gorącej wody modyfikuje się warstwy Al_2O_3 po procesie barwienia, ponieważ woda nie zabarwia dodatkowo warstw. Woda destylowana do obróbki powinna cechować się pH 6-7 oraz maksymalnym przewodnictwem właściwym $10 \mu\text{S}/\text{cm}$. Wskazana jest temperatura wody w zakresie 371-373 K, z kolei czas procesu zależy od grubości warstwy tlenkowej, mianowicie dla warstw do $15 \mu\text{m}$ powinien wynosić 30 minut, powyżej $15 \mu\text{m}$ - 60 minut i dłużej. Po procesie anodowania próbki należy dokładnie wypłukać przed rozpoczęciem obróbki, następnie po zakończeniu obróbki cieplno-chemicznej należy je ponownie wypłukać i wysuszyć [65, 113].

e) pary wodnej

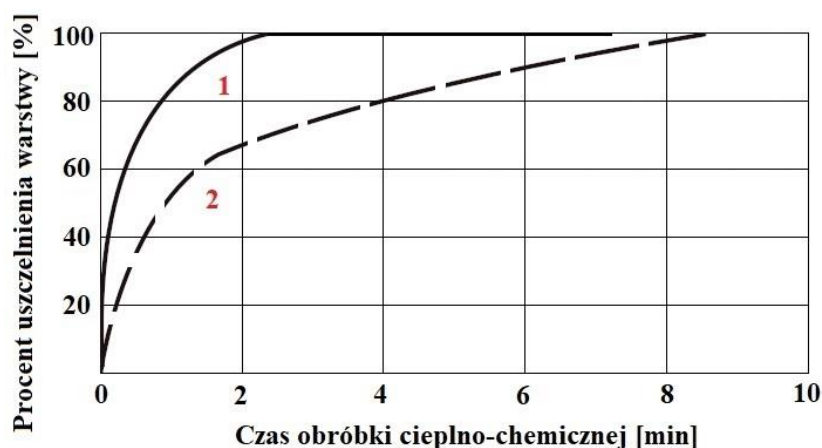
W metodzie tej obróbka wykonywana jest w zamkniętych naczyniach o zwiększonym ciśnieniu, przy użyciu nasyconej pary wodnej, której temperatura wynosi od 373 do 473 K. Metoda najczęściej stosowana jest do obróbki cieplno-chemicznej warstw Al_2O_3 stosowanych wewnątrz rur, cystern, bądź zbiorników. Ważną czynnością wykonywaną po procesie anodowania jest wykonanie kilkukrotnego płukania materiału, ze względu na parowanie resztek elektrolitu znajdujących się w warstwie [65, 111, 113].

Temperatura podczas obróbki cieplno-chemicznej jest jednym z najważniejszych parametrów decydujących o procesie uszczelnienia warstwy tlenkowej. Na rysunku 15 przedstawiono wpływ temperatury obróbki cieplno-chemicznej na procent uszczelnienia warstwy Al_2O_3 , w procesie trwającym 30 minut. Najlepsze efekty uszczelniania uzyskuje się przy użyciu wody destylowanej, gdzie można uzyskać nawet 100% uszczelnienia w temperaturze wyższej niż 343 K. Dużo gorszy efekt obróbki uzyskuje się przy użyciu wody wodociągowej zarówno przy pH wynoszącym 5,5 jak i 7,5, nawet w temperaturze wrzenia procent uszczelnienia oscyluje wokół 80%. Najprawdopodobniej spowodowane jest to blokowaniem uszczelniania poprzez zanieczyszczenia wody solami wapnia i magnezu. Roztwór octanu niklowego i kobaltowego, podczas obróbki cieplno-chemicznej cechuje się bardzo dobrymi właściwościami uszczelniającymi, już w temperaturze około 353 K, efekt uszczelniania może wynieść ponad 95% [65, 110].



Rys.15. Wpływ temperatury obróbki cieplno-chemicznej na procent uszczelnienia warstwy: 1 - woda destylowana (pH 5,5 i 7,5); 2 - roztwór octanu niklowego i kobaltowego, 3 - woda wodociągowa (pH 5,5); 4 - woda wodociągowa (pH 7,5) [65]

Kolejnym bardzo ważnym parametrem obróbki cieplno-chemicznej jest jej długość. Czas obróbki ma znaczący wpływ na stopień uszczelnienia porów warstwy tlenkowej. Długość obróbki cieplno-chemicznej w dużym stopniu zależy od grubości warstwy Al_2O_3 . Ogólna zasada mówi o tym, iż czas obróbki cieplno-chemicznej powinien być równy czasowi anodowania. Roztwór octanu niklowego i kobaltowego jest w stanie osiągnąć stuprocentowe uszczelnienie warstwy w czasie powyżej dwóch minut, a więc dużo szybciej niż w przypadku wody destylowanej, gdzie ten czas wynosi ponad osiem minut [65, 110]. Na rysunku 16 przedstawiono wpływ czasu obróbki cieplno-chemicznej warstwy Al_2O_3 na procent uszczelnienia warstwy, proces przebiegał w temperaturze 373 K.



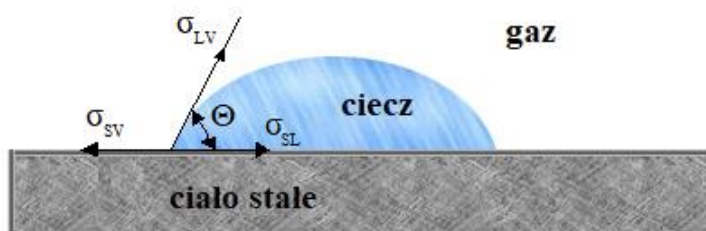
Rys.16. Wpływ czasu obróbki cieplno-chemicznej na procent uszczelnienia warstwy: 1 - roztwór octanu niklowego i kobaltowego, 2 - woda destylowana [65]

2.4. Zwilżalność i kąt zwilżania powierzchni

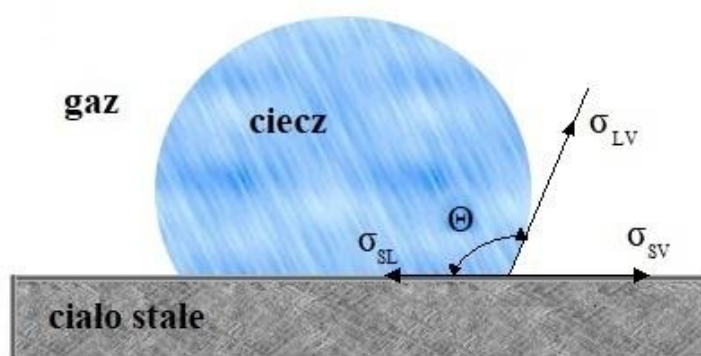
Zwilżalność powierzchni materiałów opisywana jest przez różnych badaczy w wielu publikacjach [114-116]. Kąt zwilżania pełni rolę wskaźnika właściwości zwilżających i oznaczany jest literą Θ . Zwilżalność to zjawisko powierzchniowe, w którym następuje zastąpienie powierzchni ciała stałego oraz cieczy powierzchnią graniczną o określonym

napięciu powierzchniowym σ . Wysoka zwilżalność powierzchni - hydrofilowość występuje przy niskim kącie zwilżania ($< 90^\circ$), niska zwilżalność - hydrofobowość występuje przy wysokim kącie zwilżania ($> 90^\circ$) [116-118]. Na rysunku 17 przedstawiono wysoką i niską zwilżalność powierzchni ciała stałego (powierzchnia hydrofilowa i hydrofobowa).

a)



b)



Rys.17. Zwilżalność powierzchni ciała stałego przez ciecz w przypadku: a) dobrej zwilżalności (hydrofilowość), b) niskiej zwilżalności (hydrofobowość) [118]

W chwili gdy kąt zwilżania Θ wynosi 0° następuje tzw. rozplýwanie się cieczy na powierzchni (powierzchnia superhydrofilowa), gdy kąt zawiera się w zakresie $0-90^\circ$ mamy do czynienia ze zwilżaniem (powierzchnia hydrofilowa), a gdy kąt wynosi $90-180^\circ$ występuje niska zwilżalność powierzchni (powierzchnia hydrofobowa). Jeśli kąt jest równy 180° występuje całkowity brak zwilżalności czyli tzw. niezwilżalność powierzchni (powierzchnia superhydrofobowa) [119]. Wielu badaczy skupiło się na badaniach dotyczących zależności kąta zwilżania od różnych parametrów. Naukowcy Czaplicki i inni oraz Sikora przedstawili zasadę, w której to poruszają temat dobrej zwilżalności powierzchni ciała stałego. Aby było to możliwe napięcie powierzchniowe powierzchni, powinno być niższe od napięcia powierzchniowego użytej cieczy. Badacze odnoszą powyższe zależności do pracy zarówno kohezji i adhezji. Podkreślają, iż zwilżanie powierzchni może wystąpić w momencie gdy połowa pracy kohezji cieczy jest mniejsza niż praca adhezji [117, 120].

Przy użyciu kąta zwilżania wyznaczyć można również krytyczne napięcie powierzchniowe, swobodną energię powierzchniową, pracę adhezji [118, 121, 122]. Często kąt zwilżania wykorzystywany jest również w analizie zmian warstwy wierzchniej, które zachodzą w związku z ich modyfikacją. Najczęściej do badań ruchliwości cząsteczek polimeru, który występuje w warstwie wierzchniej badanego materiału [123]. Badacze w swoich publikacjach [123-126] wysnuli wnioski, iż istnieje duża ilość czynników mających wpływ na wartość kąta zwilżania oraz na prawidłowość wykonywanych pomiarów, można do

nich zaliczyć: chropowatość powierzchni, jednorodność warstwy wierzchniej zarówno chemiczną jak i fizyczną, współczynnik sprężystości wzdłużnej materiału, zanieczyszczenie powierzchni oraz rodzaj cieczy pomiarowej i rozmiar kropli.

Ze względu na zastosowanie metody pomiarowej wyróżnia się dynamiczny i statyczny kąt zwilżania.

Pomiar dynamicznego kąta zwilżania, gdzie wyróżnia się zarówno kąt zstępujący i wstępujący, wykonywany jest za pomocą igły pomiarowej, która służy do dozowania kropli. Igła podczas pomiaru przybliżana jest do powierzchni pomiarowej w taki sposób aby możliwy był kontakt kropli z powierzchnią w momencie rozpoczęcia dozowania. W momencie kiedy dokonywane jest dozowanie kropli znajduje się w niej igła pomiarowa, a kropla w momencie umieszczenia na powierzchni zwiększa swoją objętość rozpluwając się po niej. Podczas tego etapu pomiaru zmierzony zostaje kąt wstępujący. Drugi etap pomiaru polega na zasysaniu cieczy z kropli w wyniku czego następuje tzw. zjawisko cofania się kropli i zostaje zmierzony kąt zstępujący. Na podstawie wartości kąta wstępującego i zstępującego definiuje się zwilżalność powierzchni. Kąt wstępujący w większości przypadków charakteryzuje się większą wartością niż zstępujący [127].

Statyczny kąt zwilżania nazywany jest również skrajnym, bądź kątem Younga. Zmierzenie kąta statycznego polega na dokładnym osadzeniu kropli na mierzonej powierzchni z użyciem igły pomiarowej i natychmiastowym pomiarze kąta. Pomiar kąta kropli mierzony jest pomiędzy analizowaną powierzchnią materiału a kroplą, za pomocą metody stycznej (styczna poprowadzona zostaje w miejscu styku kropli i powierzchni materiału). Drugim sposobem wyznaczenia kąta kropli jest zastosowanie równania Younga-Laplace'a wykorzystującego kształt kropli. Pomiar kąta zwilżania w odstępach czasu jest inaczej nazywany kontaktowym kątem zwilżania, w literaturze anglojęzycznej nazywanym „contact angle”. Kąt taki zostaje utworzony przez ciecz pomiarową po ściśle określonym czasie kontaktu z powierzchnią pomiarową. Wartość kąta ulega zmianie wraz z czasem naniesienia, od wartości maksymalnej zwanej statycznym kątem zwilżania występującą na początku pomiaru, do minimalnej, poniżej której kąt zwilżania nie zmniejsza się [127]. W przedziale kąta zwilżania $45-90^\circ$ za wnikanie kropli odpowiada chropowatość i struktura geometryczna powierzchni, a więc takie parametry jak: szerokość, wysokość chropowatości oraz odległość wzniesień chropowatości powierzchni. Inaczej mówiąc można przewidzieć ogólne zachowanie się cieczy na chropowatej powierzchni znając jej strukturę geometryczną. W przypadku gdy Ra powierzchni $\leq 0,5$ wpływ chropowatości na kąt zwilżania jest niezauważalny [128].

Wielu badaczy zajęło się opisaniem fizycznych mechanizmów wpływu chropowatości powierzchni na kąt zwilżania [129]. Jednym z pierwszych badaczy, który zajął się analizą wpływu chropowatości powierzchni na statyczny kąt zwilżania był Wenzel [130]. Stwierdził on, iż powierzchnia o wysokiej chropowatości z naniesioną warstwą o niskiej zwilżalności powierzchni $\Theta > 90^\circ$ zachowuje się tak, jak gdyby w niektórych miejscach posiadała niską zwilżalność powierzchni (była hydrofobowa), a w innych wysoką zwilżalność (była hydrofilowa). Wenzel zauważył również, że dużo większy wpływ na statyczny kąt zwilżania ma geometria powierzchni, aniżeli skład chemiczny powierzchni materiału.

Za pomocą równania Wenzela (2) opisać można efekt struktury geometrycznej powierzchni. Równanie mówi o tym, że pozorny kąt zwilżania Θ' zmierzony na chropowatej powierzchni jest związany z wewnętrznym kątem zwilżania Θ .

$$\Theta' = r' \cos \Theta \quad (2)$$

Współczynnik r' jest stosunkiem wypukłej powierzchni do płaskiej powierzchni, $r' > 1$ przyjmuje się dla powierzchni chropowatej. Według równania Wenzela wzrost zwilżalności powierzchni następuje wraz ze wzrostem chropowatości, jednak dla powierzchni o kącie zwilżania $\Theta > 90^\circ$ (hydrofobowych) zwilżalność zmniejsza się. Kropla cieczy umieszczona na chropowatej powierzchni wysokoenergetycznej zwilży całkowicie powierzchnię, w przypadku chropowatych powierzchni niskoenergetycznych wystąpi parowanie cieczy. Na rysunku 18 przedstawiono graficzną interpretację modelu Wenzela.



Rys.18. Graficzne przedstawienie modelu Wenzela [127, 131]

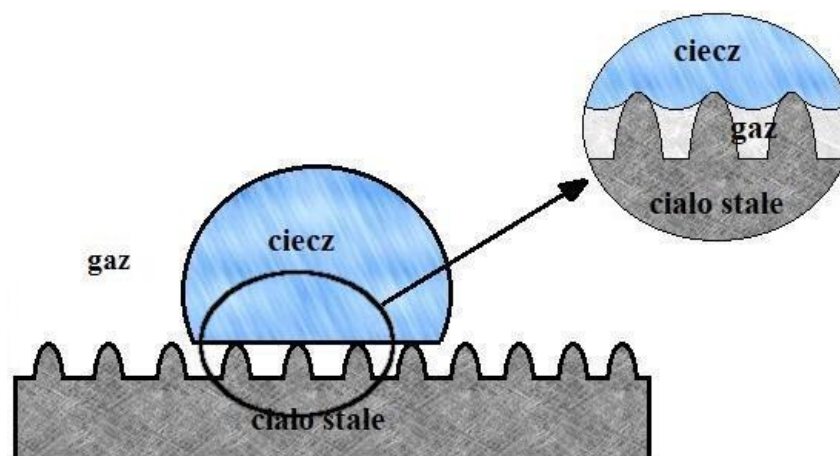
Powierzchnia chropowata składa się z ciała stałego oraz powietrza, w związku z czym nazywana jest powierzchnią heterogeniczną. Naukowcy Cassie i Baxter [132] stwierdzili, iż cosinus kąta zwilżania dla powierzchni heterogenicznej równy jest sumie cosinusów kąta zwilżania ciała stałego i powietrza (dwóch powierzchni homogenicznych), która zależna jest od ich wzajemnego stosunku. Równanie Cassie-Baxtera wyrażone jest w następujący sposób:

$$\cos \Theta' = \phi_s (1 + \cos \Theta) \quad (3)$$

gdzie:

ϕ_s - frakcja ciała stałego w kontakcie z cieczą.

W przypadku wysokiej chropowatości powierzchni ϕ_s dąży do zera, w związku z czym Θ' dąży do 180° . Na rysunku 19 przedstawiono w sposób graficzny model Cassie-Baxtera.



Rys.19. Graficzne przedstawienie modelu Cassie-Baxtera [127, 131]

Należy również wspomnieć o badaniach Bico i innych [133] wykazujących, że za sprawą zmiany geometrii powierzchni można sterować właściwościami zwilżalności. Bico i inni wysnuli wnioski, że poprzez działanie prawa dyfuzji rozpląnięcie płynu na powierzchni materiału jest ściśle związane ze zmianą energii, towarzyszącej poruszaniu się cieczy od linii styku z materiałem.

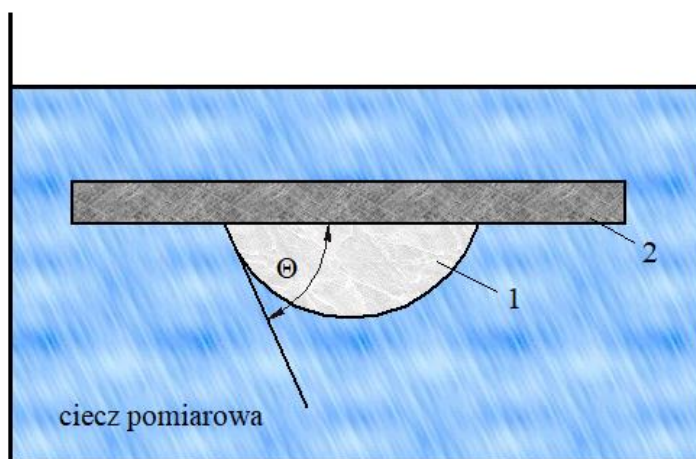
Bardzo istotnymi badaniami były prace Cazabata i Stuarta Cohena [134], którzy zajmowali się doświadczalnymi badaniami wpływu chropowatości powierzchni na zwilżalność. Zauważyli, iż krople umieszczone na gładkich powierzchniach zachowywały się zupełnie inaczej niż na nierównych. Bardzo istotnym doświadczeniem była obserwacja zupełnie odmiennych praw energetycznych towarzyszących przemieszczaniu się kropli na nierównych powierzchniach.

Stosowana jest duża ilość metod pomiaru kąta zwilżania, jednak wśród najczęściej stosowanych należy wymienić: metodę siedzącej kropli, metodę płytki Wilhelm’ego, metodę pęcherzyka powietrza oraz metodę geometryczną.

Metoda siedzącej kropli jest jednym z rodzajów bezpośredniego pomiaru kąta zwilżania. Wyznaczanie kąta zwilżania wykonywane jest za pomocą urządzenia zwanego goniometrem, bądź na podstawie analizy kształtu kropli. Kropla jest umieszczana na powierzchni materiału, następnie jej obraz zostaje zarejestrowany przez kamerę cyfrową i przetransferowany do komputera z odpowiednim oprogramowaniem. Oprogramowanie umożliwia powiększenie obrazu i analizę kształtu kropli za pomocą jednej z metod: metody stycznych, dopasowania kulistego, pomiaru wysokości i szerokości, bądź dopasowania Laplace’a, dzięki czemu zostaje uzyskana wartość kąta zwilżania dla zastosowanej cieczy. Najczęściej do pomiarów kąta zwilżania za pomocą tej metody stosuje się ciecze polarne: wodę i glicerynę oraz ciecze niepolarne: diiodometan oraz α -bromonaftalen.

Metoda pęcherzyka powietrza opiera się na pomiarze kąta poprzez zanurzenie badanej powierzchni materiału w cieczy pomiarowej, w sposób pozwalający działać sile wyporu na dolną płaszczyznę, która jest do niej prostopadła. Podczas pomiaru użyta zostaje mikrostrzykawka, za pomocą której pod płytkę wprowadzony zostaje pęcherzyk powietrza, osiadający na dolnej powierzchni płytki. Kształt czaszy pęcherzyka powietrza służy do

wyznaczenia kąta zwilżania. Bardzo ważną zaletą tej metody jest brak występowania w niej zjawiska polegającego na obniżaniu wartości kąta zwilżania poprzez działanie sił grawitacji. Na rysunku 20 przedstawiono schemat metody pomiaru kąta zwilżania za pomocą pęcherzyka powietrza [123, 135].



Rys.20. Metoda pomiaru kąta zwilżania za pomocą pęcherzyka powietrza: 1- pęcherzyk powietrza, 2 - płótką badanego materiału [123, 135]

Metoda geometryczna polega na przyjęciu odpowiedniego założenia, modelu kropli cieczy pomiarowej oraz zależności, dzięki której możliwe będzie wyznaczenie kąta zwilżania. Należy wyróżnić następujące modele kropli cieczy:

- model krzywej (metoda Bashforth),
- model elipsoidalny,
- model kulisty.

Biorąc pod uwagę kulisty model kropli cieczy pomiarowej nie uwzględniane są w nim efekty grawitacyjne, które mają znaczący wpływ na jej kształt, poprzez zniekształcenie. Średnicę kropli pomiarowej oblicza się za pomocą wzorów (4) oraz (5).

$$D_0 \leq \left(\frac{2\gamma_L}{\rho g} \right)^{0,5} \quad (4)$$

$$D_0 < \left(\frac{\gamma_L}{\rho} \right)^{0,5} \quad (5)$$

gdzie:

D_0 - średnica kropli pomiarowej,

γ_L - swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej,

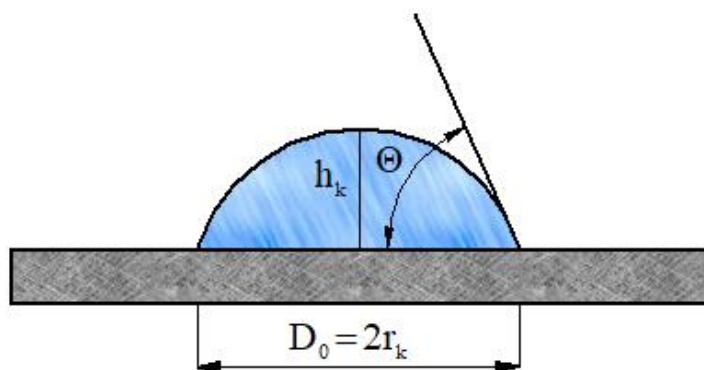
ρ - gęstość cieczy pomiarowej,

g - przyspieszenie ziemskie.

Ważnym aspektem w momencie zastosowania wody jako cieczy pomiarowej, gdy jako metoda przyjęta zostaje metoda geometryczna oraz wykorzystany zostanie kulisty model cieczy pomiarowej jest to, iż średnica kropli pomiarowej powinna wynosić mniej niż 3,86 mm. Gdy przyjęty zostanie kulisty kształt kropli cieczy pomiarowej, (przedstawiony na rysunku 21) wartość kąta zwilżania Θ wyznaczyć można za pomocą dwóch zależności: (6) dla $\Theta < 90^\circ$ oraz (7) dla $\Theta > 90^\circ$ [124, 135].

$$\Theta = \arccos \frac{1 - \left(\frac{h_k}{r_k}\right)^2}{1 + \left(\frac{h_k}{r_k}\right)^2} \quad (6)$$

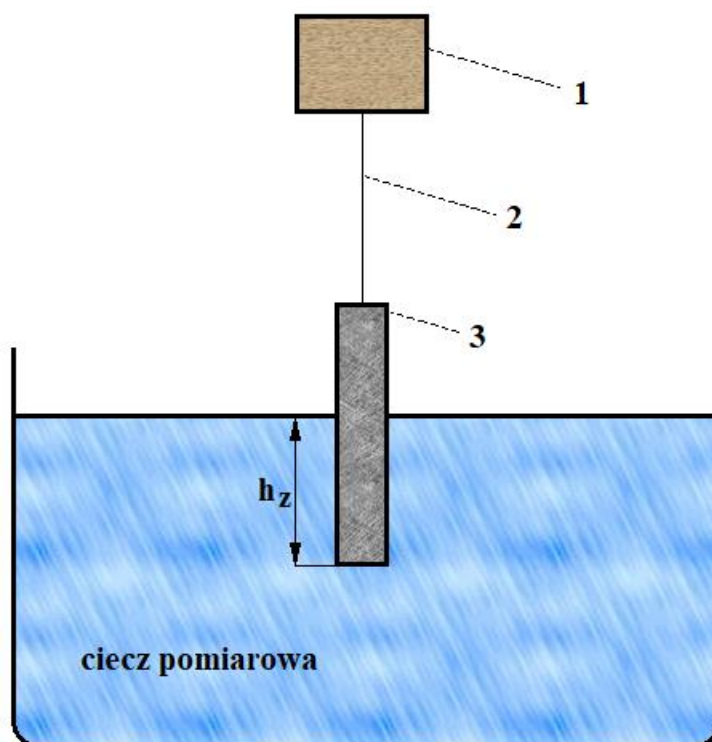
$$\Theta = 90^\circ + \arccos \frac{2h_k r_k}{h_k^2 + r_k^2} \quad (7)$$



Rys.21. Model kulisty kropli cieczy pomiarowej [123, 135]

Podczas pomiaru kątów zwilżania o niskich wartościach, bezpośredni pomiar wysokości kropli cechować się może błędem pomiarowym. Zastosowanie dużych powiększeń obrazu przyczynia się do zredukowania błędu pomiarowego, bądź jego całkowitego wyeliminowania.

Metoda płytki Wilhelm' yego jest to metoda, w której próbka badanego materiału jest zanurzana, a następnie wyciągana z zastosowanej cieczy pomiarowej. Próbka posiada kształt włókna, bądź płytki i jest zawieszona na ramieniu układu pomiarowego siły z wykorzystaniem cięgna [123, 135, 136]. Schemat pomiarowy dla metody płytki Wilhelm' yego przedstawiono na rysunku 22.



Rys.22. Schemat układu do pomiaru kąta zwilżania metodą płytki Wilhelm’ yego: 1- układ pomiaru siły F_1 , 2 - cięgno, 3 - płytka badanego materiału [123, 135]

Podczas pomiaru wykorzystane zostaje urządzenie służące do rejestracji siły (F_1) podczas opuszczania i wyciągania płytki. Dodatkowo na płytkę działa siła wyporu cieczy F_2 , obliczana z zależności (8):

$$F_2 = (\rho_1 - \rho_2)gS_p h_z \quad (8)$$

gdzie:

ρ_1 - gęstość płytki,

ρ_2 - gęstość cieczy,

g - przyspieszenie ziemskie,

S_p - pole przekroju poprzecznego płytki,

h_z - głębokość zanurzenia płytki.

Kolejną oddziałującą na płytkę siłą, jest siła ciężkości F_3 obliczana na podstawie zależności (9):

$$F_3 = mg \quad (9)$$

gdzie:

m - masa płytki.

Ostatnią działającą siłą jest siła oddziaływań na granicy trzech faz (F_4), obliczana z użyciem wzoru (10):

$$F_4 = \gamma_L l \cos \Theta \quad (10)$$

gdzie:

γ_L - energia powierzchniowa cieczy pomiarowej,

l - obwód płytki.

Wartość $\cos \Theta$ można obliczyć z zależności (10), jednak należy znać następujące wartości: głębokość zanurzenia, gęstość oraz napięcie powierzchniowe cieczy.

$$F_1 + F_2 = F_3 + F_4 \quad (11)$$

Głównym zastosowaniem metody płytki Wilhelm'ego jest wyznaczenie kąta mierzonego w czasie opuszczania płytki tzw. kąta napływu Θ_A oraz kąta mierzonego w czasie wyciągania płytki, czyli kąta cofania Θ_R . Różnica kąta napływu (Θ_A) oraz kąta cofania (Θ_R) nazywana jest histerezą kąta zwilżania. Biorąc pod uwagę warunki rzeczywiste, kąt napływu (Θ_A) jest zawsze większy niż kąt cofania (Θ_R), z kolei wartość kąta równowagowego Θ równa jest wartościom pośrednim, co można opisać zależnością (12):

$$\Theta_R < \Theta < \Theta_A \quad (12)$$

2.5. Swobodna energia powierzchniowa

Analiza literatury pozwala wysnuć wnioski, iż funkcje termodynamiczne takie jak: energia powierzchniowa, swobodna energia powierzchniowa, napięcie powierzchniowe, a także swobodna entalpia powierzchniowa opisują stan równowagi atomów w warstwie wierzchniej [136-139].

Swobodna energia powierzchniowa (SEP) jest wielkością termodynamiczną, która opisuje stan równowagi atomów, jakie znajdują się w warstwie powierzchniowej materiału. Liczbowo jest równa pracy, która jest niezbędna aby utworzyć nową jednostkę powierzchni w czasie rozdziału dwóch faz znajdujących się w równowadze, podczas procesu izotermicznego (odwracalnego). Wartość swobodnej energii powierzchniowej określa się w jednostkach mJ/m^2 lub N/m , a jej zależność opisuje równanie (13):

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial S} \quad (13)$$

gdzie:

γ - swobodna energia powierzchniowa (SEP),

∂W - praca niezbędna do utworzenia powierzchni,

∂S - pole utworzonej powierzchni [139-141].

Swobodna energia powierzchniowa materiałów jest zależna od całego szeregu czynników. Wśród tych czynników należy wymienić: niektóre cechy fizyczne materiałów, strukturę geometryczną powierzchni oraz właściwości fazy fizysorpcyjnej wytworzonej na powierzchni materiału, najczęściej poprzez procesy przygotowujące powierzchnie, bądź wytwórcze [118, 142, 143].

Za podstawę teorii zwilżania oraz metod obliczania swobodnej energii powierzchniowej z wykorzystaniem kątów zwilżania uważa się równanie Younga. Pozwala ono na połączenie kąta zwilżania (mierzalny parametr geometryczny) z trzema wskaźnikami termodynamicznymi oraz umożliwia wytłumaczenie właściwości oddziaływań w miejscach stykających się faz [118, 122, 141].

Równanie Younga wyprowadzić można na dwa sposoby. Pierwszy (14) polega na wyprowadzeniu go z warunku równowagi sił reprezentujących napięcie powierzchniowe w miejscu styku trzech faz (cieczy, ciała stałego, gazu):

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \Theta_Y \quad (14)$$

gdzie:

σ_{SV} - napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe - gaz,

σ_{SL} - napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe - ciecz,

σ_{LV} - napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz - gaz,

Θ_Y - równowagowy kąt zwilżania [118, 121, 123].

Drugim sposobem jest wyprowadzenie równania Younga z bilansu energetycznego równowagi trzech faz:

$$\gamma_{LV} \cos \Theta_Y = \gamma_{SV} + \gamma_{SL} \quad (15)$$

gdzie:

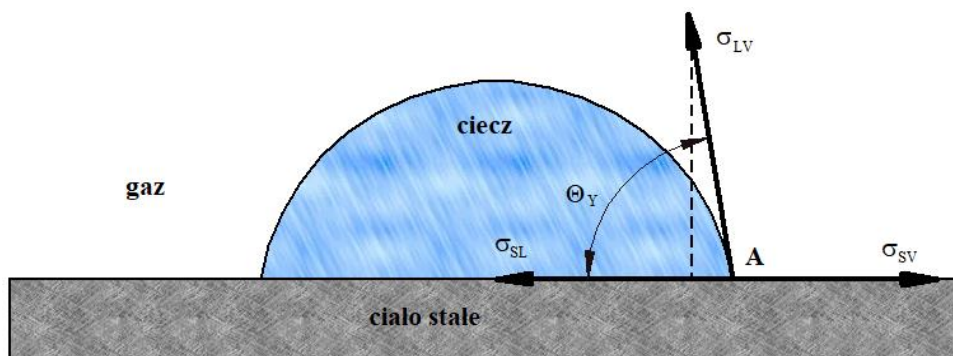
γ_{LV} - energia powierzchniowa na granicy faz ciecz - gaz,

γ_{SV} - energia powierzchniowa na granicy ciało stałe - gaz,

γ_{SL} - energia powierzchniowa na granicy ciało stałe - ciecz,

Θ_Y - równowagowy kąt zwilżania.

Na rysunku 23 przedstawiono graficzną interpretację równania Younga.



Rys.23. Graficzna interpretacja równania Younga [118, 123]

Naukowcy Qin i Chang [145] w oparciu o szeroko zakrojone badania swobodnej energii powierzchniowej, w odniesieniu do wielu tworzyw polimerowych wysnuli tezę, że niska wartość γ_{SL} ma powiązanie z wysoką wartością pracy adhezji i dzięki czemu wpływa korzystnie na zwilżanie powierzchni.

Bardzo często przyjmowane są założenia i uproszczenia, w związku z czym równanie Younga można przedstawić w następujący sposób:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \Theta \quad (16)$$

gdzie:

γ_S - swobodna energia powierzchniowa ciała stałego,

γ_{SL} - energia powierzchniowa na granicy ciało stałe - ciecz,

γ_L - swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej,

Θ - kąt zwilżania mierzony na badanej powierzchni rzeczywistej.

Przedstawione powyżej równanie (16) jest powszechnie wykorzystywane w wyznaczaniu swobodnej energii powierzchniowej (SEP) ciał stałych. Wyprowadzone zostało zakładając, iż strefa międzyfazowa wraz z fazą ciekłą i stałą są w stanie równowagi.

Wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej (SEP) warstwy wierzchniej polega na zastosowaniu jednej z wielu metod do tego służących. Wszystkie metody opierają się na pośrednim wyznaczaniu SEP, ze względu na brak metod bezpośrednich dla ciał stałych. Najpopularniejszą metodą określenia swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych jest pomiar kąta zwilżania i za jego pomocą obliczenie wartości SEP [145-147]. Zastosowane zostają odpowiednie równania doświadczalne i teoretyczne zgodne z zastosowaną metodą. Równania przedstawiają zależności wartości zmierzonych kątów zwilżania między wartościami swobodnej energii powierzchniowej wykorzystanych cieczy oraz wartościami SEP badanych materiałów [118, 148]. Zastosowanie odpowiedniej metody obliczeń SEP uzależnione jest od badanej powierzchni.

Do metod służących obliczeniom swobodnej energii powierzchniowej należy zaliczyć metody: Owensa-Wendta, Van-Ossa-Chaudhury'ego-Gooda, Fowkesa, Wu, Neumanna, Zismanna. Najpopularniejszymi metodami stosowanymi w nauce są metody Owensa-Wendta oraz Van-Ossa-Chaudhury'ego-Gooda. Metoda Owensa-Wendta została również zastosowana w moich badaniach [118, 127, 149, 150].

Metoda Owensa-Wendta

Popularna metoda do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej materiałów, bardzo często używana w obliczeniach SEP tworzyw polimerowych [112, 117]. Podstawowymi elementami tej metody jest wyznaczenie składowej dyspersyjnej oraz polarnej swobodnej energii powierzchniowej. Zakłada się, iż oddziaływania między cząsteczkami znajdującymi się w warstwie wierzchniej dwóch ciał odpowiadają średniej geometrycznej oddziaływań między cząsteczkami każdego z tych ciał (hipoteza Berhelota) [112, 117, 145].

Metoda Owensa-Wendta zakłada, iż swobodna energia powierzchniowa ciała stałego

γ_s odpowiada sumie dwóch składowych: dyspersyjnej γ_s^d oraz polarnej γ_s^p , co przedstawiono na równaniu (17) [118, 123, 146]:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (17)$$

Składowa dyspersyjna γ_s^d swobodnej energii powierzchniowej złożona jest z oddziaływania dyspersyjnego. Składowa polarna γ_s^p zawiera sumę składowych, które pochodzą od oddziaływań międzycząsteczkowych takich jak: wodorowe, polarne, indukcyjne i kwasowo-zasadowe. Warunkiem ustalenia wartości składowej dyspersyjnej i polarnej jest przeprowadzenie pomiarów kąta zwilżania powierzchni badanych materiałów z wykorzystaniem dwóch cieczy pomiarowych. Badania wykonywane są cieczami pomiarowymi o określonych i znanych wartościach składowej dyspersyjnej i polarnej oraz swobodnej energii powierzchniowej. Stosuje się ciecz polarną (najczęściej woda) oraz apolarną (najczęściej diiodometan) [112, 146]. Do obliczeń swobodnej energii powierzchniowej (SEP) γ_s używa się zależności (18) pozwalającej wyznaczyć składową dyspersyjną γ_s^d

$$(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} = \frac{\gamma_d(\cos\Theta_d + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_d^p}{\gamma_w^p}} \gamma_w(\cos\Theta_w + 1)}{2 \left(\sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^p \frac{\gamma_w^d}{\gamma_w^p}} \right)} \quad (18)$$

oraz zależności (19) do wyznaczenia składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej.

$$(\gamma_s^p)^{0,5} = \frac{\gamma_w(\cos\Theta_d + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \quad (19)$$

gdzie: γ_s^d - składowa dyspersyjna SEP badanych materiałów, γ_s^p - składowa polarna SEP badanych materiałów, γ_d - SEP diiodometanu, γ_d^d - składowa dyspersyjna SEP diiodometanu, γ_d^p - składowa polarna SEP diiodometanu, γ_w - SEP wody, γ_w^d - składowa dyspersyjna SEP wody, γ_w^p - składowa polarna SEP wody, Θ_d - kąt zwilżania diiodometanem, Θ_w - kąt zwilżania wodą [118, 142, 153].

Metoda van-Ossa-Chaudhury'ego-Gooda

W metodzie tej podobnie jak w metodzie Owensa-Wendta swobodna energia powierzchniowa jest sumą dwóch składowych (20). Pierwsza z nich γ_i^{LW} związana jest z oddziaływaniami dalekiego zasięgu (dyspersyjnymi, polarnymi i indukcyjnymi), nazywana jest składową Lifshitz-van der Waalsa [118, 127, 146, 154, 155]. Druga składowa γ_i^{AB} związana jest z oddziaływaniami kwasowo-zasadowymi [118, 127, 151, 156].

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (20)$$

Składowa γ_i^{AB} (kwasowo-zasadowa) równa jest $2\sqrt{\gamma^+\gamma^-}$. Badacze R.J. Good i C.J. van Oss [151] dokonali podziału składowej kwasowej (elektron-akceptor: γ_L^+, γ_S^+) oraz zasadowej (elektron-donor: γ_L^-, γ_S^-) swobodnej energii powierzchniowej. Naukowcy sformułowali równanie (21) z trzema niewiadomymi: γ_i^{LW} , γ^+ , γ^- , którego rozwiązanie jest możliwe po rozwiązaniu układu trzech równań [127].

$$\gamma_s = (1 + \cos\theta_1)\gamma_l = 2 \left(\sqrt{\gamma_l^{LW}\gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_l^+\gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_l^-\gamma_s^+} \right) \quad (21)$$

Podczas pomiarów gdy zostanie zastosowana jedna ciecz niepolarna $\gamma_{l1}^+ = \gamma_{l1}^- = 0$, równanie (21) można uprościć, dzięki czemu γ_s^{LW} wyznaczone jest łatwym sposobem. Wyznaczenie γ_s^{LW} odbywa się poprzez pomiary kąta zwilżania z użyciem trzech cieczy pomiarowych (jedna ciecz niepolarna, dwie ciecze polarne) [127, 157, 158].

2.6. Tribologia i sklerometria powierzchni

Trwałość i niezawodność maszyn oraz urządzeń najczęściej określana jest poprzez badania ruchowych węzłów (ślizgowych lub tocznych) będących najsłabszymi ogniwami. Bezawaryjność w określonych warunkach tarcia, maszyna bądź urządzenie zawdzięcza odpowiedniemu doborowi współpracujących materiałów wraz z poprawnym rozwiązaniem konstrukcyjnym, ale również nieprzekraczaniu maksymalnych wartości dopuszczalnych parametrów pracy. Aby to było możliwe należy znać właściwości wykorzystywanych materiałów w skojarzeniach ślizgowych, a szczególnie właściwości tribologiczne. Droga eksperymentalna pozwala na określenie szczegółowych danych dotyczących przebiegu procesu tarcia oraz zużycia materiałów w wyniku skojarzeń ślizgowych. Jednakże dostarczenie pełnych danych dotyczących badanego skojarzenia ślizgowego możliwe jest do uzyskania w przypadku bardzo szczegółowych i szeroko zakrojonych badań z analizami wykorzystującymi różne metody i techniki badawcze. W związku z tym przeprowadzenie wszechstronnych badań tribologicznych wymaga zastosowania szerokiej gamy urządzeń o dużej dokładności pomiarów [159-163].

Badania tribologiczne dzielą się na trzy rodzaje:

- Pierwszym rodzajem są badania eksploatacyjne realizowane na autentycznych przedmiotach i w autentycznych warunkach. Bardzo istotną zaletą tego rodzaju badań jest bezpośrednie ich wykorzystanie w praktyce. Jako wady należy uznać trudność pomiarową, bardzo wysokie koszty przeprowadzenia badań związane z długim czasem ich przeprowadzania.
- Drugim rodzajem są laboratoryjne badania wykonywane na autentycznych modelach przedmiotów lub na zespołach będących częścią większych maszyn, bądź urządzeń. Za wady tych badań podobnie jak w pierwszym rodzaju należy uznać trudności pomiarowe spowodowane długim czasem pomiaru, generujące wysokie koszty.

Istotnym problemem tych badań jest również konieczność wytwarzania specjalnych urządzeń pomiarowych.

- Ostatnim rodzajem są badania przeprowadzane na próbkach materiałów w skojarzeniach tarciovych. Największą zaletą tego rodzaju badań jest duża łatwość dokonywania pomiarów połączona z wysoką powtarzalnością wyników. Przeprowadzane są na standardowych urządzeniach badawczych wykorzystywanych w różnych ośrodkach, co umożliwia porównanie ze sobą wyników badań. Taki rodzaj badań w związku z licznymi zaletami został również zastosowany w powyższej pracy doktorskiej [160, 163].

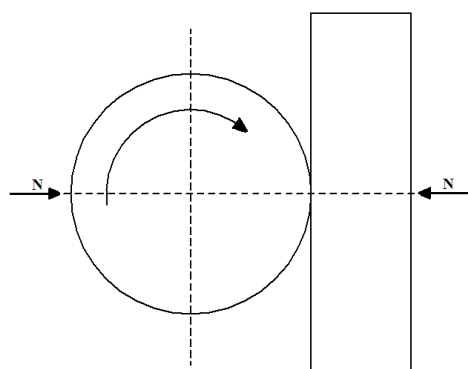
Ze względu na makrogeometrię styku współpracujących elementów do najczęściej występujących rodzajów styku w wyniku współpracy elementów należy zaliczyć:

- walec z płaszczyzną (rys. 24a),
- płaszczyzna z płaszczyzną (rys. 24b),
- walec z walcem (rys. 24c) - walce mogą posiadać krzywiznę dodatnią, bądź ujemną i dodatnią. Mogą również charakteryzować się osiami równoległymi lub wchrowatymi,
- kula z kulą (rys. 24d),
- stożek z walcem (rys. 24e),
- kula z płaszczyzną (rys. 24f) [163].

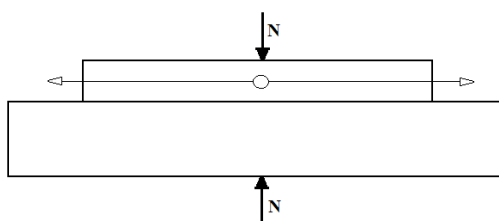
Drugim rodzajem podziału skojarzeń ślizgowych uwzględniającym charakter styku próbki z współpracującym elementem jest podział na 3 grupy:

- grupa I - skojarzenia o styku powierzchniowym (rys. 24b),
- grupa II - skojarzenia o styku liniowym (rys. 24a, c),
- grupa III - skojarzenia o styku punktowym (rys. 24d, e, f).

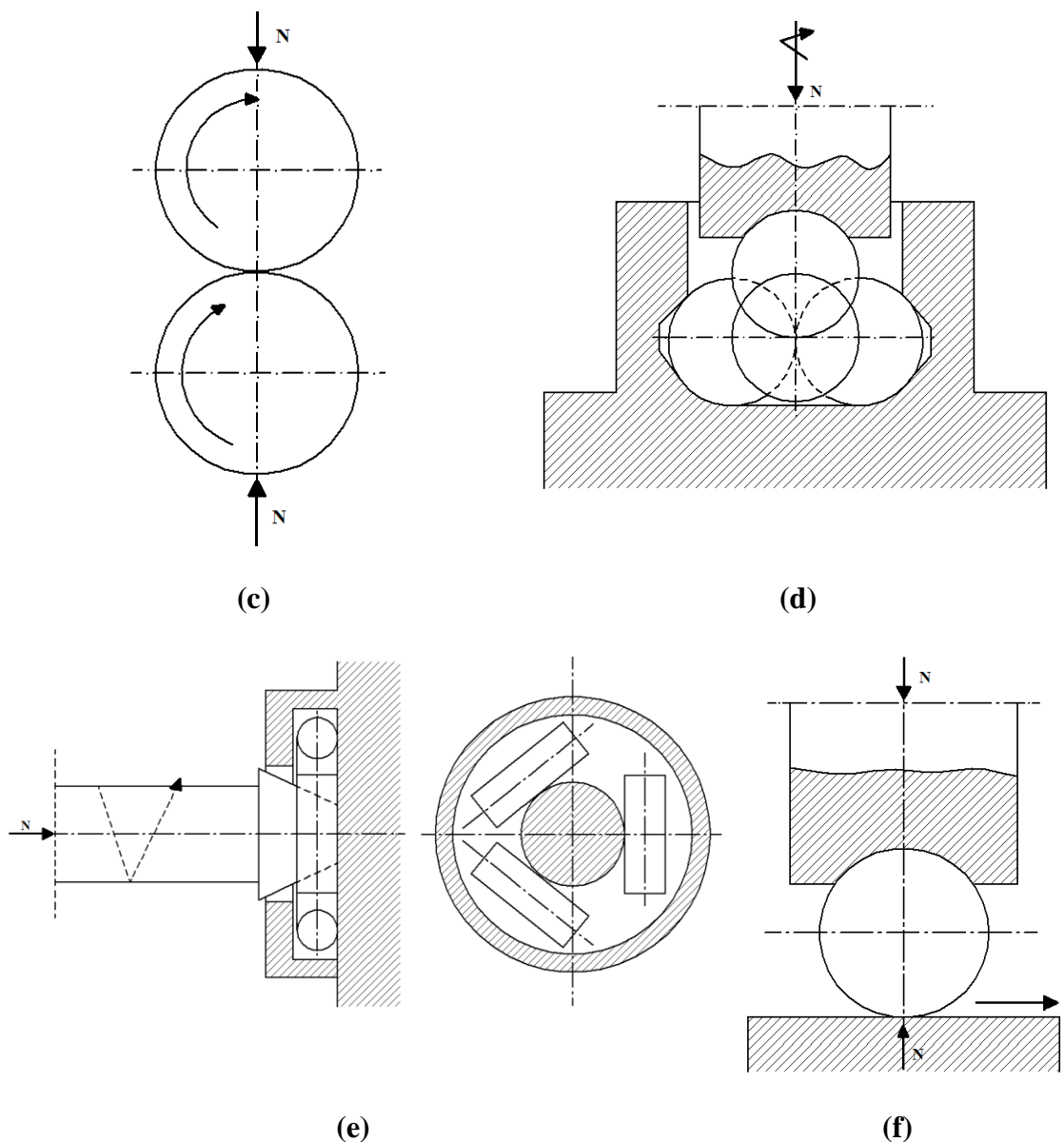
Należy jednak pamiętać, że zaprezentowane rodzaje styku w większości przypadków odnoszą się jedynie do warunków początkowych. Związane jest to ze zmieniającym się stykiem punktowym w liniowy, bądź powierzchniowy ze względu na pojawiające się odkształcenia sprężyste lub plastyczne podczas badań, ale również postępujący proces zużywania [163].



(a)



(b)

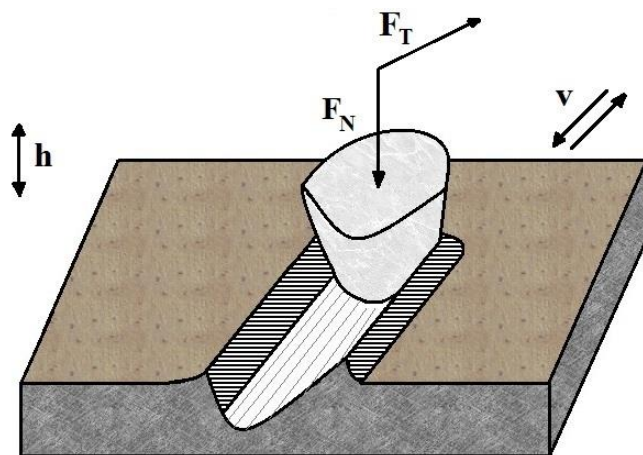


Rys.24. Klasyfikacja skojarzeń ślizgowych według makrogeometrii styku [163]

Węzły tarcia testerów tribologicznych są w stanie odtworzyć różnorodny charakter geometrii kontaktu ciernego. Znacząca większość testerów posiada węzły tarcia służące do odzwierciedlania tarcia ślizgowego. Przykładem testera tribologicznego do badania tarcia ślizgowego jest urządzenie T-01M. Jest to tester tribologiczny szeroko stosowany na całym świecie, umożliwiając badania tarcia i zużycia par ciernych o styku rozłożonym (sworzeń-tarcza) oraz skoncentrowanym (kulka-tarcza). Kolejnym popularnym urządzeniem jest tester T-05 typu rolka-kłócek służący do oceny odporności na zużycie oraz służący do określenia właściwości smarnych smarów, w wyniku tarcia metali z tworzywami sztucznymi. Styk w tym urządzeniu może być zarówno rozłożony jak i skoncentrowany liniowo. Należy również wspomnieć o testerach o ruchu toczno-ślizgowym takich jak T02U i T03 wykorzystywanych do badań właściwości smarów i materiałów konstrukcyjnych oraz urządzeniu T-30 służącemu do badań smarów i zużycia zmęczeniowego kół zębatach. Popularnym testerem jest również tester T-17 zaprojektowany do badań właściwości tribologicznych materiałów podczas tarcia ślizgowego w ruchu posuwisto-zwrotnym. Węzeł

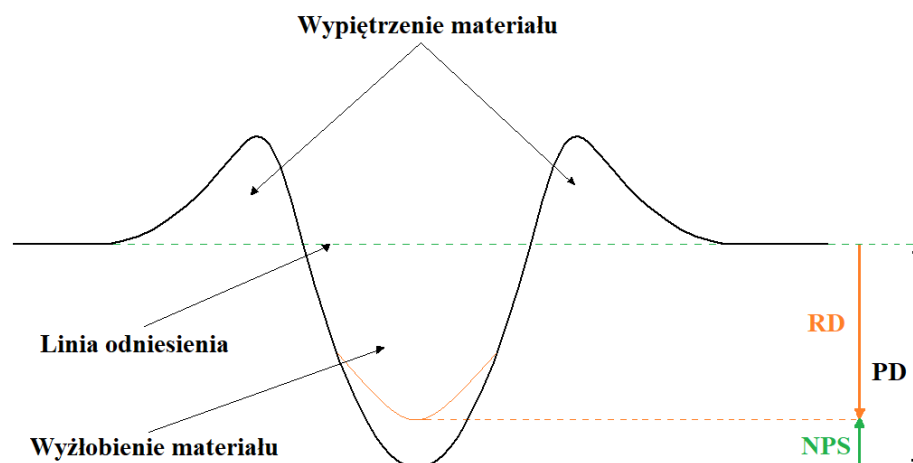
tarcia złożony jest z nieruchomego trzpienia oraz płytki wykonującej ruch posuwisto-zwrotny z zadaną częstotliwością. Podczas badania pary trącej próbka wykonuje ruch oscylacyjny z zadaną prędkością liniową, z kolei nacisk próbki na przeciwpróbkę realizowany jest z wykorzystaniem obciążników. Z wykorzystaniem testera T-17 możliwe jest wierne odwzorowanie ruchu podczas pracy sprężarki tłokowej bezsmarowej, w związku z czym tester zastosowano podczas badań warstw Al_2O_3 w powyższej rozprawie doktorskiej [164-166].

W celu oceny odporności warstw tlenkowych na zużycie ścierne wykonywane są krótkotrwałe testy sklerometryczne. Test zarysowań (scratch test) charakteryzuje się zarysowaniem warstwy wierzchniej próbki przy użyciu diamentowego wgłębnika [167]. Na rysunku 25 przedstawiono schemat testu zarysowania.



Rys.25. Schemat testu zarysowania [168]

Wykonywanie testu zarysowania można podzielić na trzy etapy. Pierwszy etap (pre-scan) realizowany jest przed rozpoczęciem właściwego ruchu roboczego. Podczas tego etapu skanowany, a następnie rejestrowany jest profil początkowy powierzchni badanej próbki. Profil początkowy stanowi punkt odniesienia służący obliczeniom głębokości penetracji podczas ruchu roboczego. Pomiaru profilu pierwotnego dokonuje się przy zastosowaniu obciążenia wgłębnika wynoszącego 0,01 N. Podczas drugiego etapu (scan) zadane zostaje obciążenie, a stolik wykonuje posuw o stałej prędkości. W wyniku tego etapu następuje rejestracja penetracji wgłębnika pod obciążeniem PD oraz siły F_N . Ostatni etap (post-scan) polega na rejestracji głębokości rysy po odciążeniu RD. Wartość natychmiastowego powrotu sprężystego badanej próbki NPS określa się za pomocą różnicy głębokości PD i RD. Parametry PD i RD określające głębokość penetracji wnoszą pierwsze wstępne informacje dotyczące odporności materiału na zużycie. Na rysunku 26 przedstawiono schemat przekroju poprzecznego rysy wraz z zaznaczonymi parametrami.



Rys.26. Schemat przekroju poprzecznego rysy [169]

W celu określenia mechanizmu zużycia β (22) oraz wskaźnika odporności na zużycie ścierne W_β (23) na wykonanych śladach w wyniku testów zarysowań wykonuje się analizę stereometryczną. Trwałość skojarzeń tribologicznych określana jest poprzez zużycie elementów współpracujących [170]. Biorąc pod uwagę właściwości układu tribologicznego wyróżnić należy następujące rodzaje zużyciu podczas zarysowania: skrawanie, bruzdowanie oraz wyciskanie, będące pośrednim rodzajem zużycia. Skrawanie jest zjawiskiem polegającym na wykrawaniu w badanym materiale zdefiniowanej mikroobjętości w wyniku niszczącego oddziaływania nierówności powierzchni, bądź cząstek o dużej twardości występujących pomiędzy powierzchniami tarcia. Bruzdowanie to z kolei plastyczna deformacja warstwy wierzchniej, w wyniku której pojawia się wyciskanie materiału, spowodowane zagłębianiem jednego ze współpracujących ze sobą ciał w drugie. W płaszczyźnie przekroju prostopadłej do kierunku ruchu można wyróżnić dwa charakterystyczne obszary zużycia materiału. Obszar A (f2) jest to powierzchnia wyżłobienia materiału, obszar B (f1) to powierzchnia wypiętrzenia materiału [170]. Na podstawie wartości powierzchni wyżłobienia i wypiętrzenia materiału podczas testu zarysowania można obliczyć wskaźnik mechanizmu zużycia za pomocą zależności (22):

$$\beta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{A_i - B_i}{A_i} \quad (22)$$

gdzie: A_i , B_i - obszary wyżłobienia i wypiętrzenia materiału w wyniku obserwacji profilografów po teście zarysowania.

Jeśli parametr β jest równy zero mamy do czynienia jedynie z odkształceniem plastycznym materiału w obszarze współpracy, a więc bruzdowaniem. Wówczas parametry A (f2) i B (f1) są sobie równe, obiekt wykonujący test zarysowania w materiale, powoduje przeniesienie materiału na zewnątrz powstającej rysy.

W przypadku gdy parametr β jest równy jeden, a więc obszar B (f1) równy jest zero występuje skrawanie materiału.

Jeśli $0 \leq \beta \leq 1$ mamy do czynienia z mieszanym mechanizmem zużycia nazywanym wyciskaniem.

Wartości A (f_2) i B (f_1) określające powierzchnie wyżłobienia i wypiętrzenia materiału w wyniku testu zarysowania pozwalają na wyznaczenie wskaźnika odporności na zużycie ściernie analizowanego materiału W_β zgodnie z zależnością (23).

$$W_\beta = \frac{1}{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (\beta_i A_i)} \quad (23)$$

gdzie: β_i - mikromechanizm zużycia ściernego, liczba profilogramów składających się na obraz izometryczny powierzchni.

2.7. Podsumowanie analizy literatury

Analiza literatury przedstawia dość szczegółowy materiał dotyczący wytwarzania warstw tlenkowych na stopie aluminium, ze szczególnym uwzględnieniem anodowania twardego, znajdującego zastosowanie w skojarzeniach ślizgowych części maszyn. W części literaturowej skoncentrowano się również na modyfikacjach warstw Al_2O_3 przeprowadzanych za pomocą obróbki cieplno-chemicznej i jej wpływowi na zwilżalność powierzchni. Znaczna część bibliograficzna poświęcona jest zwilżalności powierzchni i swobodnej energii powierzchniowej z uwzględnieniem sposobów pomiaru i obliczeń.

Wytwarzanie warstw tlenkowych na stopach aluminium realizowane jest w celu poprawy właściwości fizycznych i powierzchniowych stopów takich jak: twardość, ochrona przed zużyciem ściernym i ochrona korozyjna. Zapoczątkowanie wytwarzania warstw Al_2O_3 spowodowało znaczny wzrost zastosowania stopów aluminium w przemyśle inżynierskim. Przedstawiona analiza literaturowa w szczegółowy sposób porusza tematykę warstw tlenkowych. Skupiono się na procesie anodowania opisując jego przebieg, wpływ jego parametrów na morfologię powierzchni oraz strukturę, a także grubość warstwy. Bardzo istotnym aspektem jest fakt, iż warstwa tlenkowa nie jest jednorodna, a składa się dwóch warstw (zaporowej i właściwej) różniących się w znacznym stopniu grubościami i strukturą. Należy również nadmienić, iż właściwości warstwy Al_2O_3 są ściśle związane z parametrami wytwarzania (temperatura elektrolitu, gęstość prądowa, czas procesu, napięcie anodowania). Wyszczególniono najpopularniejsze kwasy stosowane do wytwarzania elektrolitów przy anodowaniu, do których należą: H_2CrO_4 , H_2SO_4 , $C_2H_2O_4$, H_3PO_4 oraz dwuzasadowe kwasy organiczne: $C_4H_6O_4$, H_3BO_3 , $C_4H_4O_4$, $C_6H_8O_7$, $C_8H_6O_4$. Opisano anodowanie: stałoprądowe (DC), impulsowe, prądem zmiennym, stałonapięciowe oraz prądem zmiennym nałożonym na stały. Najwięcej uwagi wśród rodzajów anodowania poświęcono anodowaniu stałoprądowemu (DC) ze względu na zastosowanie tej metody w wytwarzaniu warstw tlenkowych w niniejszej pracy. Analiza bibliograficzna zawiera również szczegółowy opis wytwarzania warstw Al_2O_3 do zastosowań tribologicznych z użyciem najpopularniejszego sposobu, a więc anodowania twardego, który znalazł również zastosowanie w moich badaniach. Przedstawiono technologie procesu anodowania (skupiając się na procesach przygotowujących powierzchnie do anodowania) oraz modele warstwy Al_2O_3 opisując najważniejsze z nich: wg. Kellera, Huntera i Robinsona, G. Sułka oraz Bogojawleńskiego.

W celu zmian właściwości powierzchniowych, zabezpieczenia antykorozyjnego, bądź uszczelnienia porowatej warstwy tlenkowej stosuje się obróbkę cieplno-chemiczną. Wykonanie obróbki w sposób właściwy gwarantuje uzyskanie wzrostu odporności na

ścieranie i działanie warunków atmosferycznych. Proces prowadzi do hydratacji warstwy i pęcznienia porów skutkującego ich zamknięciem i powstaniem gładkiej powierzchni. Obróbkę cieplno-chemiczną najczęściej wykonuje się z wykorzystaniem: siarczanu sodowego, roztworu soli niklu i kobaltu, dwuchromianu sodowego, gorącej wody oraz pary wodnej.

Kąt zwilżania jest wskaźnikiem właściwości zwilżających powierzchnie ciała stałego i oznaczany jest literą Θ . Zwilżalność jest zjawiskiem powierzchniowym polegającym na zastąpieniu powierzchni ciała stałego oraz cieczy, powierzchnią graniczną posiadającą określone napięcie powierzchniowe. Pomiar kąta zwilżania pozwala na wyróżnienie powierzchni materiałów o wysokiej zwilżalności powierzchni - właściwościach hydrofilowych ($\Theta < 90^\circ$) i niskiej zwilżalności powierzchni - właściwościach hydrofobowych ($\Theta > 90^\circ$). Znaczącym czynnikiem decydującym o zwilżalności powierzchni jest jej chropowatość, w związku z tym powstały modele zwilżania powierzchni przez ciecz, do których należy zaliczyć model Wenzela oraz Cassie-Baxtera. Najpopularniejszymi metodami pomiaru kąta zwilżania są: metoda „siedzącej kropli”, metoda pęcherzyka powietrza, metoda geometryczna i metoda płytki Wilhelm’ego.

Swobodna energia powierzchniowa (SEP) jest jedną z wielkości termodynamicznych, opisującą stan równowagi atomów, które występują w warstwie powierzchniowej materiału. Wyznaczenie SEP opiera się na metodach w głównej mierze wykorzystujących pomiary kąta zwilżania. Do najpopularniejszych metod służących obliczeniom swobodnej energii powierzchniowej zaliczyć można: Owens-Wendta oraz Van-Ossa-Chaudhury’ego-Gooda. Przeprowadzona analiza błędów pomiarowych wykazała najmniejsze ich wartości w przeprowadzonych badaniach dla metody Owens-Wendta, w związku z tym została ona wybrana jako główna metoda pomiarowa w mojej pracy. Równania odpowiadające konkretnym metodom przedstawiają zależności wartości zmierzonych kątów zwilżania między wartościami SEP użytych cieczy i badanych materiałów.

Podsumowując analizę literaturową można stwierdzić, że głównym przeznaczeniem warstw tlenkowych wytwarzanych na stopie aluminium, szczególnie z użyciem anodowania twardego są zastosowania tribologiczne. Znaczącym czynnikiem decydującym o przeznaczeniu są właściwości warstwy Al_2O_3 takie jak: wysoka odporność na zużycie ścierne i dobra ochrona korozyjna. Literatura jasno wskazuje, iż właściwości warstw tlenkowych są zmienne i zależne od parametrów anodowania (materiał wykorzystany do wytworzenia warstwy, rodzaj i temperatura elektrolitu, czas procesu oraz gęstość prądowa). Istotnymi parametrami decydującymi o współpracy tribologicznej poza wysoką odpornością na ścieranie jest dobra adhezja do podłoża oraz niskie wartości sił tarcia. W celu zmiany parametrów powierzchni wytworzonej warstwy stosuje się obróbkę cieplno-chemiczną, a stan energetyczny decydujący o zwilżalności powierzchni i adhezji podłoża bada się za pomocą kątów zwilżania.

Pomimo obszernej wiedzy dotyczącej warstw Al_2O_3 i szczegółowej analizy literatury wykazano brak badań opisujących wpływ parametrów wytwarzania warstw tlenkowych oraz warstw tlenkowych poddanych obróbce cieplno-chemicznej na właściwości tribologiczne wynikające ze stanu energetycznego powierzchni warstw.

3. Teza, cel i zakres pracy

W celu sformułowania tezy oraz wyznaczenia celów i zakresu rozprawy doktorskiej przeprowadzono szczegółową analizę literatury skupiającą się na wytwarzaniu warstw Al_2O_3 na stopach aluminium, obróbce cieplno-chemicznej, właściwościach tribologicznych oraz zwilżalności tych warstw.

Teza pracy

W niniejszej pracy przyjęto tezę, że parametry anodowania oraz obróbka cieplno-chemiczna wpływają na zwilżalność warstw Al_2O_3 , która z kolei wpływa na właściwości tribologiczne wytworzonych warstw.

Cel pracy

Celem rozprawy doktorskiej było:

1. Wytworzenie warstw Al_2O_3 na stopie aluminium EN AW-5251 według planów badawczych.
2. Modyfikacja warstw Al_2O_3 za pomocą obróbki cieplno-chemicznej z użyciem różnych związków chemicznych.
3. Wykazanie wpływu parametrów wytwarzania i obróbki cieplno-chemicznej warstw tlenkowych na zwilżalność powierzchni i stan energetyczny powierzchni.
4. Wykazanie wpływu parametrów wytwarzania i obróbki cieplno-chemicznej warstw tlenkowych na właściwości tribologiczne.
5. Wykazanie wpływu zwilżalności powierzchni na właściwości tribologiczne warstw Al_2O_3 .

Zakres pracy

Zakres rozprawy doktorskiej obejmował:

1. Opracowanie trzech planów eksperymentu - dwóch planów Hartley'a opartych o hipersześcian (trzy zmienne wejściowe o trzech wartościach zmiennych) oraz planu całkowitego zwanego również kompletnym (dwie zmienne wejściowe o trzech wartościach zmiennych) dla parametrów anodowania i obróbki cieplno-chemicznej.
2. Wytworzenie warstw Al_2O_3 według planów eksperymentu.
3. Obróbkę cieplno-chemiczną wybranych warstw tlenkowych.
4. Pomiary grubości warstw tlenkowych.
5. Badania mikrotwardości warstw Al_2O_3 .
6. Badania SEM morfologii i struktury wybranych warstw.

7. Badania zwilżalności warstw za pomocą pomiarów kąta zwilżania i obliczeń swobodnej energii powierzchniowej (SEP).
8. Badania tribologiczne warstw z użyciem testera T-17 wykorzystując ruch posuwisto-zwrotny, stosując jako tribopartner tworzywo T7W.
9. Badania struktury geometrycznej powierzchni (SGP) przed testem i po teście tribologicznym.
10. Wykonanie testów zarysowań warstw Al_2O_3 w celu określenia rodzaju zużycia warstwy.
11. Badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) dla wybranych próbek.

4. Materiał badawczy

4.1. Materiał do wytwarzania warstw tlenkowych

Warstwy tlenkowe wytworzone zostały na stopie aluminium EN AW-5251 (PA 2). Stop ten ma wysoką zawartość magnezu oraz niewielkie domieszki innych pierwiastków, dzięki czemu wytwarzanie warstwy tlenkowej jest ułatwione. Charakterystycznymi cechami stopu aluminium EN AW-5251 jest duża plastyczność oraz wysoka odporność na korozję. Producentem stopu jest Zakład Metali Lekkich w Kętach, według którego skład chemiczny został przedstawiony w tabeli 4.

Tabela 4. Skład chemiczny stopu aluminium EN AW-5251 [70, 171]

Skład chemiczny według testu producenta w [%]								
Mg	Mn	Si	Fe	Cu	Zn	Cr	Ti	Al
1,9	0,26	0,20	0,32	0,05	0,01	0,02	0,02	97,2

W tabeli 5 przedstawiono właściwości fizyczne stopu aluminium EN AW-5251.

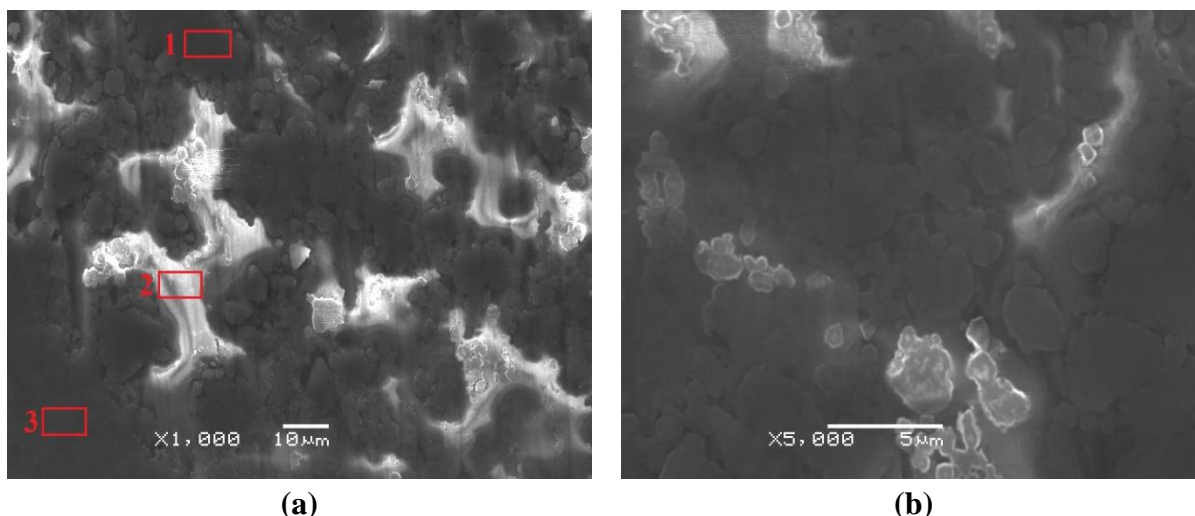
Tabela 5. Właściwości fizyczne stopu EN AW-5251 [172]

Gęstość	2,69 g/cm ³
Moduł sprężystości E	70000 MPa
Moduł sprężystości poprzecznej G	26300 MPa
Liczba Poissona	0,33
Temperatura krzepnięcia	605 °C
Temperatura płynięcia	650 °C
Ciepło właściwe	898 J/kgK
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	23,6 µm/mK
Opór właściwy	46 nΩm
Przewodność cieplna	149 W/mK
Przewodność elektryczna	37,5 %IACS

4.2. Materiał użyty w badaniach tribologicznych

Do badań tribologicznych w skojarzeniu ślizgowym jako tribopartner zastosowano tworzywo T7W. Tworzywo jest kompozytem wytworzonym na podstawie PTFE z fazą dyspersyjną w postaci sproszkowanego węgla technicznego. Znajduje szerokie zastosowanie w hydraulicznych i pneumatycznych układach, a w szczególności w produkcji pierścieni

przewodzących wykorzystywanych w siłownikach pneumatycznych. Na rysunku 27 przedstawiono mikroskopowe zdjęcia powierzchni trzpienia tworzywa T7W o powiększeniu 1,000x (służące do analizy EDS) oraz 5,000x.



Rys.27. Mikroskopowe zdjęcie powierzchni trzpienia tworzywa T7W: (a) powiększenie 1,000x wykorzystane do analizy EDS, (b) powiększenie 5,000x

Na zdjęciach SEM widoczna jest niejednorodna struktura tworzywa, osnowa PTFE (jasne miejsca), dyspersyjna faza w postaci sproszkowanego węgla technicznego (ciemne miejsca).

Na podstawie zdjęć SEM dokonana została analiza składu chemicznego tworzywa w trzech zaznaczonych punktach na obrazie (tabela 6).

Tabela 6. Skład chemiczny tworzywa T7W

Numer obszaru analizy EDS	Zawartość atomowa (C) [%]	Zawartość atomowa (F) [%]
1	97,49	2,51
2	40,85	59,15
3	98,73	1,27

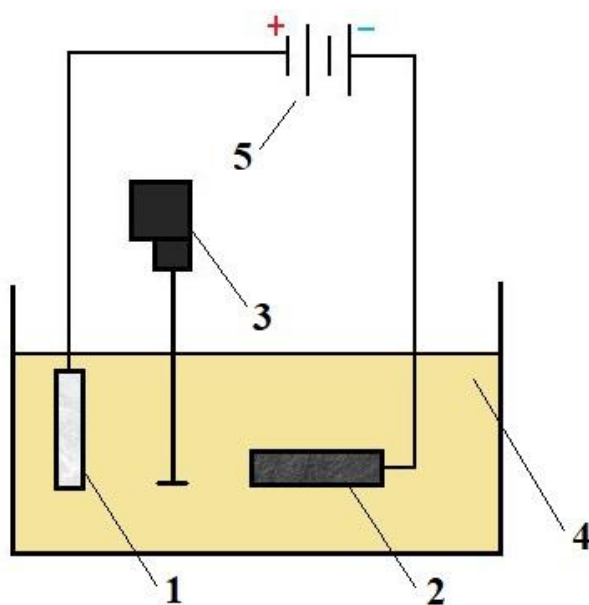
Faza dyspersyjna tworzywa wykazuje wysoki procent węgla (obszar 1 i 3) z kolei osnowa PTFE zawiera węgiel i fluor (obszar 2). Zastosowanie węgla w budowie tworzywa odpowiada za wzrost odporności mechanicznej, obniżenie zużycia ściernego oraz zmniejszenie rozszerzalności termicznej liniowej.

5. Proces przygotowania próbek i warstw Al_2O_3

Jako podłoże do wytwarzania warstw Al_2O_3 użyto próbek z blachy aluminium stopu EN AW-5251. Proces przygotowania próbek do anodowania polegał na:

- Wyrównaniu krawędzi próbek i spiłowaniu ewentualnych „zadziorów” powstałych podczas wycinania materiału strumieniem wody z walcowanej blachy.
- Oczyszczeniu próbek z ewentualnych zanieczyszczeń spowodowanych obróbką, za pomocą płuczki ultradźwiękowej. Jako cieczy do kąpieli użyto wody destylowanej.
- Oklejeniu próbek za pomocą dwuskładnikowego epoksydowego kleju, który nie wchodzi w reakcję z kwasami elektrolitu oraz związkami chemicznymi do trawienia i neutralizacji. Oklejanie próbek stosuje się w celu ograniczenia powierzchni anodowania tylko do niezbędnej (potrzebnej do badań).
- Poddaniu trawieniu próbek bezpośrednio przed anodowaniem w 5% roztworze KOH przez 20 minut oraz neutralizacji w 10% roztworze HNO_3 przez 5 minut. Procesy przebiegały w temperaturze pokojowej.

W celu wytworzenia warstw Al_2O_3 próbki ze stopu aluminium zostały poddane elektrolitycznemu anodowaniu metodą stałoprądową z wykorzystaniem stabilizowanego zasilacza GPR-25H30D. Powierzchnia stopu aluminium, na której tworzy się warstwa stanowiła anodę, katodą była z kolei płytka ołowiu o wymiarach odpowiadających próbkom z aluminium. Schemat wykorzystanego układu do anodowania przedstawiono na rysunku 28.



Rys.28. Schemat układu do anodowania wykorzystany podczas wytwarzania warstwy tlenkowej:
1 - stop aluminium EN AW-5251 (anoda), 2 - płytka ołowiu (katoda), 3 - mieszadło mechaniczne,
4 - elektrolit, 5 - zasilacz

Proces anodowania prowadzono w elektrolicie trójskładnikowym stanowiącym wodny roztwór 18% H_2SO_4 (33 ml/l), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (30 g/l) i $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ (76 g/l). Podczas procesu anodowania roztwór mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego z prędkością 100 obr/min, zmieniając kierunek obrotów po każdych 10 minutach. Parametry anodowania oraz związki do obróbki cieplno-chemicznej dobrano na podstawie planów eksperymentu. Wykorzystano plan eksperymentu Hartley'a oparty na hipersześcianie dla trzech zmiennych wejściowych o trzech zmiennych wartościach (tabela 7 i 8). Jest to statystycznie zdeterminowany plan eksperymentu. Współczynnik α określający maksymalną wartość zmienności czynnika dla planu opartego na hipersześcianie dla trzech czynników wejściowych wynosi 1. Wzór w ogólnej postaci modelu matematycznego dla trzech czynników wejściowych ma postać (24):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (24)$$

Drugim zastosowanym planem był plan całkowity eksperymentu dla dwóch zmiennych wejściowych o trzech zmiennych wartościach (tabela 9). Wszystkie warstwy zostały poddane pomiarom kąta zwilżania, obliczeniom swobodnej energii powierzchniowej oraz pomiarom grubości warstw. Dla wybranych warstw wykonano obrazy morfologii powierzchni i mikrostruktury wraz analizą składu chemicznego EDS oraz badania niskokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Warstwy wytworzone na podstawie tabeli 7 i 8 poddane były testom tribologicznym i analizie struktury geometrycznej powierzchni przed i po teście.

W tabeli 7 przedstawiono wartości zmiennych wejściowych w skali naturalnej i unormowanej dla warstw wytwarzanych w procesie anodowania bez obróbki cieplno-chemicznej. Jako zmienne wejściowe przyjęto gęstość prądową o wartościach 2, 3, 4 A/dm^2 , temperaturę elektrolitu o wartościach 293, 298, 303 K oraz czas procesu o wartościach 30, 60, 90 minut. Po zakończeniu anodowania próbki były płukane w wodzie destylowanej przez czas 60 minut.

Tabela 7. Plan Hartley'a dla warstw bez obróbki cieplno-chemicznej

Próbka	Parametry procesu					
	W skali naturalnej			W skali unormowanej		
	Gęstość prądowa j [A/dm^2]	Temperatura elektrolitu T [K]	Czas procesu t [min]	x1	x2	x3
01A	2	293	90	-1	-1	1
01B	4	293	30	1	-1	-1
01C	2	303	30	-1	1	-1
01D	4	303	90	1	1	1

01E	2	298	60	-1	0	0
01F	4	298	60	1	0	0
01G	3	293	60	0	-1	0
01H	3	303	60	0	1	0
01I	3	298	30	0	0	-1
01J	3	298	90	0	0	1
01K	3	298	60	0	0	0

W tabeli 8 przedstawiono wartości zmiennych wejściowych w skali naturalnej i unormowanej dla warstw wytwarzanych w procesie anodowania wraz obróbką cieplno-chemiczną. Jako zmienne wejściowe przyjęto gęstość prądową o wartościach 2, 3, 4 A/dm², czas procesu o wartościach 30, 60, 90 minut oraz gęstość związków do obróbki cieplno-chemicznej o wartościach 0,998 g/cm³ dla wody, 1,46 g/cm³ dla siarczanu sodowego, 2,52 g/cm³ dla dwuchromianu sodowego. Do anodowania zastosowano stałą temperaturę elektrolitu wynoszącą 298 K.

Obróbka cieplno-chemiczna została przeprowadzona po dokładnym wypłukaniu próbek z wytworzonymi warstwami Al₂O₃ w wodzie destylowanej. Obróbkę cieplno-chemiczną przeprowadzono w wodzie destylowanej o pH wynoszącym od 6 do 7. Drugim związkiem użytym do obróbki cieplno-chemicznej był siarczan sodowy. Obróbkę przeprowadzono w kąpeli składającej się z 200 g siarczanu sodowego (Na₂SO₄·10 H₂O) oraz 1 l wody destylowanej, pH kąpeli zawierało się między 6 a 7. Ostatnim związkiem był dwuchromian sodowy, kąpiel do obróbki cieplno-chemicznej składała się z 50 g dwuchromianu sodowego (Na₂Cr₂O₇·2 H₂O) i 1 l wody destylowanej, pH wyniosło 8-9. Temperatura obróbki cieplno-chemicznej dla wszystkich związków wyniosła 371 K, a czas procesu 60 minut. Po zakończeniu procesu próbki zostały wypłukane w wodzie destylowanej i pozostawione do wyschnięcia.

Tabela 8. Plan Hartley’a dla warstw wraz z obróbką cieplno-chemiczną

Próbka	Parametry procesu					
	W skali naturalnej			W skali unormowanej		
	Gęstość prądowa j [A/dm ²]	Związek chemiczny użyty do obróbki cieplno-chemicznej (gęstość) [g/cm ³]	Czas procesu t [min]	x1	x2	x3
02A	2	Woda (0,998)	90	-1	-1	1
02B	4	Woda (0,998)	30	1	-1	-1

02C	2	Dwuchromian sodu (2,52)	30	-1	1	-1
02D	4	Dwuchromian sodu (2,52)	90	1	1	1
02E	2	Siarczan sodu (1,46)	60	-1	0	0
02F	4	Siarczan sodu (1,46)	60	1	0	0
02G	3	Woda (0,998)	60	0	-1	0
02H	3	Dwuchromian sodu (2,52)	60	0	1	0
02I	3	Siarczan sodu (1,46)	30	0	0	-1
02J	3	Siarczan sodu (1,46)	90	0	0	1
02K	3	Siarczan sodu (1,46)	60	0	0	0

Tabela 9 została przygotowana na podstawie planu całkowitego eksperymentu dla dwóch zmiennych wejściowych o trzech zmiennych wartościach. Za zmienne wejściowe przyjęto gęstość prądową o wartościach 2, 3, 4 A/dm² oraz temperaturę elektrolitu o wartościach 283, 293, 303 K. Czas anodowania dla wszystkich próbek wynosił 20 minut. Próbki po zakończeniu procesu anodowania były płukane w wodzie destylowanej przez 60 minut. Warstwy zostały poddane testom zarysowań wraz z analizą wgłębienia dla wybranych próbek.

Tabela 9. Plan całkowity eksperymentu

Próbka	Parametry procesu			
	W skali naturalnej		W skali unormowanej	
	Gęstość prądowa j [A/dm ²]	Temperatura elektrolitu T [K]	x1	x2
03A	1	283	-1	-1
03B	3	283	1	-1
03C	1	303	-1	1
03D	3	303	1	1
03E	1	293	-1	0
03F	3	293	1	0
03G	2	283	0	-1
03H	2	303	0	1
03I	2	293	0	0

6. Aparatura i metodyka badawcza

6.1. Badania właściwości mechanicznych warstw

Pomiaru grubości warstw Al_2O_3 dokonano przy użyciu przyrządu Dualscope MP40 firmy Fischer. Wykorzystano sondę będącą częścią wyposażenia miernika służącą do pomiaru metodą stykową (przykładanie sondy do powierzchni próbki). Urządzenie wykorzystuje do pomiarów metodę prądów wirowych. Wykonywano 10 pomiarów grubości warstwy tlenkowej na całej jej długości, wyliczając następnie średnie wartości. Dokładność przyrządu wynosi w zakresie 0-50 μm 0,25 μm , a w zakresie 50-800 μm 0,5%. Kalibracja urządzenia została wykonana za pomocą wzorców kalibracyjnych.

Badania mikrotwardości warstw Al_2O_3 wykonano na zglądach metalograficznych (rys. 30c). Zgłady zostały przygotowane poprzez szlifowanie na papierach ściernych oraz polerowanie na filcu stosując zawieszinę prażonego tlenku aluminium. Do szlifowania i polerowania korzystano z jednotalerzowej szlifierko-polerki Saphir 520, a papiery posiadały gradację od 200 do 2000. Wgłębienia podczas pomiaru mikrotwardości wykonano mikrotwardościomierzem Hanemanna z wgłębnikiem Vickersa przy obciążeniu 0,3 N. Na każdym przekroju wybranych warstw wykonano po 3 wgłębienia (w odległości około 10, 15, 20 μm od podłoża) po pięć powtórzeń. Kolejnym krokiem było wykonanie zdjęć odcisków oraz ich pomiar za pomocą programu ImageJ 1.50i. Ostatnim krokiem było obliczenie średniej mikrotwardości dla odległości od podłoża wynoszącej 20 μm korzystając ze wzoru:

$$\mu\text{HV } 0,3 = 0,1891 F/d^2 \quad (25)$$

gdzie:

F - obciążenie wgłębnika mikrotwardościomierza [N],

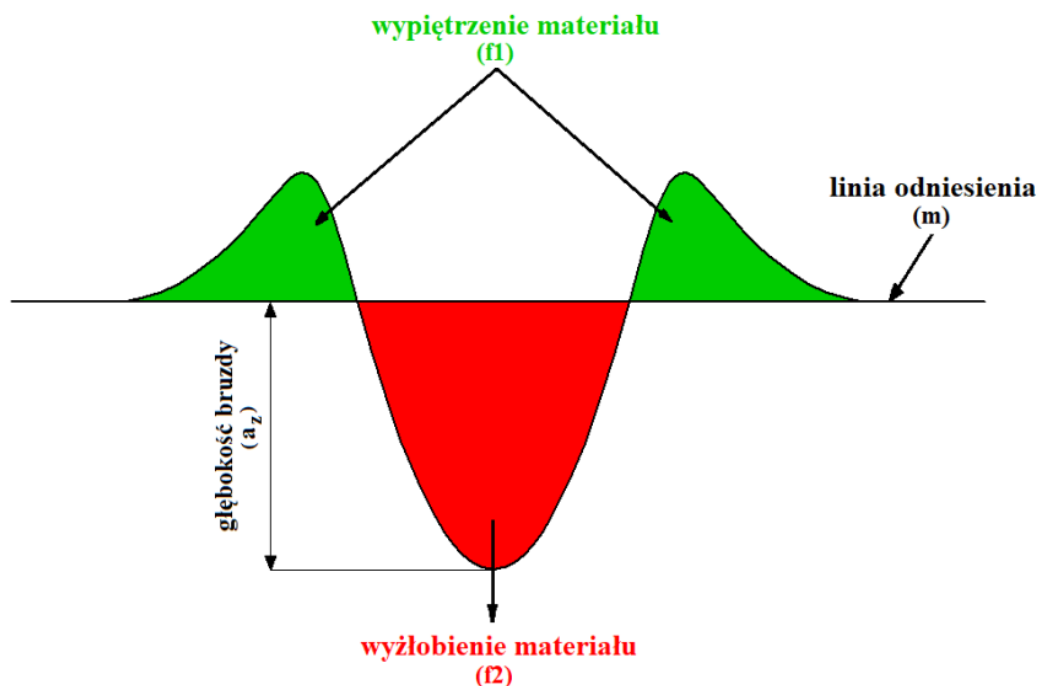
d - średnia przekątnych wgłębienia [m].

6.2. Badania właściwości sklerometrycznych warstw i ich analiza stereometryczna

Testów zarysowań (scratch test) warstwy Al_2O_3 dokonano za pomocą urządzenia Micron-Gamma. Podczas testu zastosowano obciążenie wynoszące $4 \pm 0,01$ N. Wykorzystano wgłębnik diamentowy Rockwella o promieniu wierzchołka 0,2 mm. Urządzenie Micron-Gamma służy do badań właściwości fizycznych i mechanicznych warstwy wierzchniej materiałów. Test zarysowań polega na zarysowaniu warstwy wierzchniej materiału za pomocą odpowiednio dobranego diamentowego wgłębnika.

W celu wygenerowania poprzecznych profili warstw po teście zarysowań oraz określenia mechanizmu zużycia zastosowano analizę stereometryczną. Pomiary stereometryczne wykonano metodą skaningu systematycznego z użyciem profilografu Form TalySurf Series 2.50i wraz oprogramowaniem TalyMapUniversal. Trwałość skojarzeń ślizgowych jest w dużym stopniu uzależniona od zużycia ściernego współpracujących elementów. W wyniku zużycia ściernego, zależnie od parametrów systemu tribologicznego wyróżnić można takie rodzaje zużycia jak: bruzdowanie, skrawanie, mikroskrawanie, odkształcenie plastyczne i rysowanie. Na rysunku 29 przedstawiono profil poprzeczny po

teście zarysowania z charakterystyczną postacią wyżłobienia z wypiętrzeniem materiału przy krawędziach wraz z opisem obszarów.



Rys.29. Przekrój poprzeczny wyżłobienia z zaznaczonymi charakterystycznymi obszarami

Rodzaj procesu zużycia warstwy Al_2O_3 oceniany jest na podstawie stosunku parametrów f_1/f_2 . Parametr f_1 zwany jest wypiętrzeniem materiału lub spęcznieniem materiału wokół rysy. Parametr f_2 odpowiada za wyżłobienie materiału, inaczej mówiąc jest to powierzchnia profilu zagłębienia rysy. Jeśli f_1/f_2 wynosi 1 wtedy mamy do czynienia z odkształceniem plastycznym obszarów styku, czyli tzw. bruzdowaniem. Wówczas poprzez wgniecenie materiału przez występ nierówność, bądź ziarno ścierniwa, materiał zostaje przeniesiony na zewnątrz powierzchni (wypiętrzenie materiału z obu stron rysy). W przypadku gdy $f_1/f_2 = 0$, inaczej mówiąc gdy powierzchnia przekroju poprzecznego wypiętrzenia materiału jest równa zero czyli $f_1 = 0$, mamy do czynienia ze skrawaniem. Ostatnim przypadkiem stosunku parametrów jest $0 \leq f_1/f_2 \leq 1$, wówczas występuje mikroskrawanie, odkształcenie plastyczne i rysowanie [95].

6.3. Badania mikroskopowe i analiza obrazu

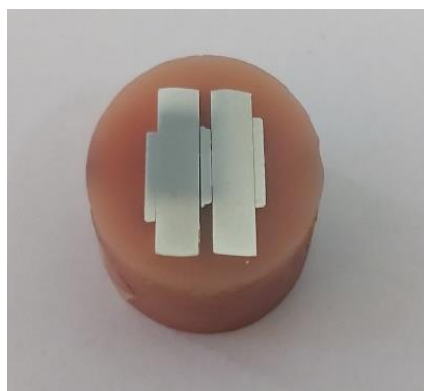
Badania mikroskopowe przeprowadzono przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-4700 (rys. 30a). Wykonano zdjęcia morfologii powierzchni (rys. 30b) przy powiększeniu 50,000x w celu obserwacji nanoporów. Przeprowadzono również analizę nanostruktury warstw na zglądach metalograficznych (rys. 30c) i przełamach (powiększenie 10,000x i 30,000x). Anodowe warstwy tlenkowe są materiałem słabo przewodzącym, w związku z czym podczas działania wiązki elektronów ładują się elektrycznie, co przyczynia się do nieprawidłowej obserwacji. W celu prawidłowej obserwacji warstwy zostały nasyłone węglem przy użyciu turbomolekularnej nasyłarki węglowej. Warstwa węgla umożliwia wyładowanie odbijających się elektronów i ich odprowadzenie podczas badań.



(a)



(b)



(c)

Rys.30. (a) Mikroskop skaningowy Hitachi S-4700 użyty w badaniach; (b) warstwy Al_2O_3 przygotowane do obserwacji powierzchni; (c) zgląd metalograficzny

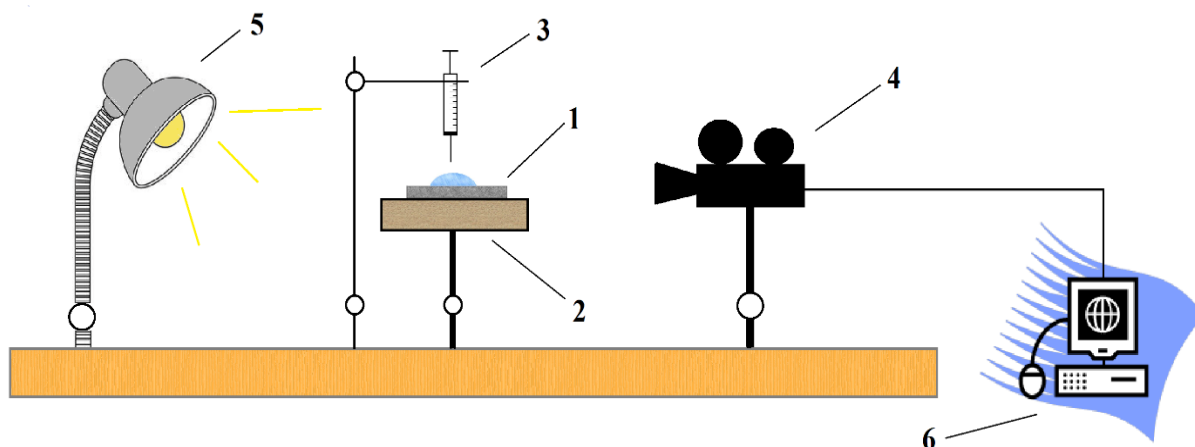
Analizę obrazu dla wybranych warstw wykonano z obrazów mikroskopowych wykonanych zarówno z powierzchni jak i przekrojów. Wykorzystano oprogramowanie ImageJ 1.50i. Zastosowano takie procedury jak: smooth, bandpassfilter, threshold. Dzięki zastosowanym algorytmom obliczono średnie wartości parametrów stereologicznych powierzchni - porowatość, liczbę nanoporów na jednostkę powierzchni i rozmiar nanoporów oraz z przekrojów - liczbę włókien na nm i średnicę włókien.

6.4. Badania zwilżalności i stanu energetycznego warstw

Pomiaru zwilżalności warstw dokonano przy użyciu metody siedzącej kropli, w stałej temperaturze otoczenia wynoszącej 298 K. Zastosowano cztery ciecze, dwie polarne (woda i gliceryna) oraz dwie niepolarne (α -bromonaftalen i diiodometan). Na każdą z warstw Al_2O_3 z użyciem mikropipety o pojemności $0,5 \mu\text{L}$, na całej długości próbki naniesiono 10 kropli każdej cieczy. Po nałożeniu każdej z kropli wykonano jej zdjęcie za pomocą kamery oraz eksportowano do komputera. Zastosowane oprogramowanie umożliwia automatyczny pomiar kąta zwilżania kropli za pomocą zaznaczenia trzech skrajnych punktów kropli na zdjęciu. Odrzucone zostały najmniejsze i największe wartości kątów, pozostałe osiem posłużyło do obliczenia średniej wartości kąta zwilżania dla powierzchni. Swobodna energia powierzchniowa została obliczona z użyciem metody Owensa-Wendta wykorzystując kąty zwilżania dla cieczy polarnej (wody) oraz niepolarnej (α -bromonaftalen). Na rysunku 31 przedstawiono urządzenie wykorzystane do pomiaru kąta zwilżania oraz schemat stanowiska.



(a)



(b)

Rys.31. (a) Goniometr do pomiaru kąta zwilżania; (b) schemat stanowiska do pomiaru kąta zwilżania: 1 - próbka z naniesioną kroplą, 2 - stolik pomiarowy, 3 - mikropipeta, 4 - kamera, 5 - źródło światła do oświetlenia kropli, 6 - komputer PC wraz z oprogramowaniem

6.5. Badania składu chemicznego warstw

Dla wybranych warstw z każdego planu badawczego przeprowadzono badania składu chemicznego, zarówno z powierzchni jak i przekrojów. Badania składu chemicznego warstw przeprowadzono z użyciem systemu NoranVantage EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) podłączonego do mikroskopu skaningowego Hitachi S-4700. Badania EDS dla przekrojów przeprowadzono na zglądach metalograficznych (warstwy bez obróbki cieplno-chemicznej) oraz na przełamach (warstwy po obróbce cieplno-chemicznej).

Na wybranych warstwach Al_2O_3 po zastosowaniu obróbki cieplno-chemicznej i warstwie bez modyfikacji, w celu uzyskania składu fazowego przeprowadzono badania dyfrakcyjne (XRD) na dyfraktometrze X-Pert Philips PW 3040/60. Urządzenie pracowało przy parametrach wynoszących 30 mA i 40 kV. Podczas badań zastosowano pionowy goniometr, kołyskę Eulera i miedziane źródło promieniowania rentgenowskiego ($\lambda\text{CuK}\alpha$)

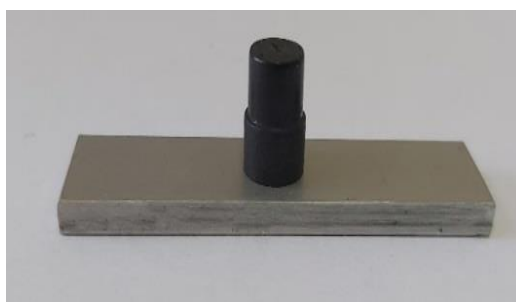
o długości fali $1,54178 \text{ \AA}$. Zarejestrowano wzorce dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (GIXD) od kąta 2θ $10\text{--}100^\circ$ z krokiem $0,05^\circ$ dla kątów padania $\alpha = 0,20^\circ; 0,30^\circ; 0,50^\circ; 1,00^\circ; 1,50^\circ; 2,50^\circ; 5,0^\circ$.

6.6. Badania tribologiczne i stereometryczne

Testy tribologiczne przeprowadzono dla węzła tarcia typu trzpień-płytki (rys. 32b) na testerze T-17 (rys. 32a) w ruchu posuwisto-zwrotnym. Badania przeprowadzono w warunkach tarcia technicznie suchego, w stałej temperaturze otoczenia wynoszącej $298 \pm 1 \text{ K}$ i wilgotności względnej powietrza $40 \pm 10\%$. Zastosowano stałą prędkość poślizgu równą $0,2 \text{ m/s}$ oraz użyto stałych nacisków jednostkowych 1 MPa . Droga tarcia podczas testu tribologicznego wyniosła 15 km . Siłę tarcia mierzono przetwornikiem Spider 8, umożliwiającym eksport danych do komputera PC i zapis za pomocą oprogramowania Catman 4.5.



(a)



(b)

Rys.32. (a) Tester tribologiczny T-17, (b) węzeł tarcia typu trzpień-płytki [173]

Badania struktury geometrycznej powierzchni (SGP) wykonano w celu określenia parametrów chropowatości oraz struktury geometrycznej powierzchni przed i po teście tribologicznym. Pomiary wykonano metodą skaningu systematycznego z użyciem profilografometru stykowego Form Taly Surf Series 2 50i (rys. 33). Wyznaczono podstawowe parametry stereometryczne z grupy amplitudowej. Wykonano wizualizacje izometryczne (3D) przed i po teście tribologicznym. Przedstawiono również krzywe udziału materiałowego (krzywe Abbotta-Firestone'a) przedstawiające udział materiałowy profilu jako funkcję wysokości cięcia.



Rys.33. Profilografometr stykowy Form TalySurf Series 2 50i

7. Badania własne

7.1. Badania właściwości mechanicznych warstw

W tabeli 10 przedstawiono średnie wyniki pomiarów grubości warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania przy trzech zmiennych parametrach wejściowych (gęstość prądowa, temperatura elektrolitu, czas procesu) - według planu Hartley'a (bez obróbki cieplno-chemicznej).

Tabela 10. Wykaz grubości warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania według planu Hartley'a (bez obróbki cieplno-chemicznej)

Próbka	Grubość warstw d [μm]	Odchylenie [μm]
01A	51,3	0,94
01B	33,1	0,90
01C	16,9	0,22
01D	94,8	0,66
01E	32,6	0,45
01F	67,6	0,42

01G	53,1	1,12
01H	51,2	0,91
01I	25,2	0,33
01J	75,9	0,47
01K	51,4	0,96

Pomiary wykazały istotne zmiany grubości warstw tlenkowych wynikające z zastosowania różnych parametrów anodowania. Grubość warstw zależy od czasu procesu, gęstości prądowej i temperatury elektrolitu. Wydłużenie czasu anodowania przy stałej gęstości prądowej i temperaturze elektrolitu powoduje znaczny wzrost grubości warstwy (próbki 01I, 01J, 01K). Wraz ze wzrostem gęstości prądu, przy stałym czasie anodowania i temperaturze elektrolitu, również zaobserwowano znaczny wzrost grubości warstw (próbki 01E, 01F, 01K). W obu przypadkach, wzrost grubości warstwy wynika ze wzrastającej wartości ładunku elektrycznego. Ważnym parametrem wpływającym na grubość warstwy Al_2O_3 jest temperatura elektrolitu podczas anodowania. Zachowując stały czas procesu oraz gęstość prądową stwierdzono zmniejszenie grubości warstwy wraz ze wzrostem temperatury elektrolitu (próbki 01G, 01H, 01K). Spowodowane jest to wzrostem rozpuszczalności wtórnej warstwy tlenkowej wraz ze wzrostem temperatury elektrolitu.

W tabeli 11 przedstawiono średnie wyniki pomiarów grubości warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania przy trzech zmiennych parametrach wejściowych (gęstość prądowa, czas procesu, związek do obróbki cieplno-chemicznej) - według planu Hartley'a (po obróbce cieplno-chemicznej).

Tabela 11. Wykaz grubości warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania według planu Hartley'a (po obróbce cieplno-chemicznej)

Próbka	Grubość warstw d [μm]	Odchylenie [μm]
02A	51,1	0,58
02B	33,5	0,81
02C	16,4	0,31
02D	98,6	5,79
02E	34,0	0,53
02F	68,7	0,59
02G	48,9	0,57
02H	51,9	0,45
02I	27,5	0,47

02J	77,1	1,31
02K	52,1	0,19

Porównując pomiary grubości warstw tlenkowych przed i po obróbce cieplno-chemicznej można stwierdzić, że obróbka wykonywana na próbkach wytwarzanych w takich samych warunkach anodowania powoduje nieznaczne zwiększenie grubości warstwy (porównanie próbek 01I, 01J, 01K - tab. 9 z próbkami 02I, 02J, 02K - tab. 10). Potwierdzenie powyższej zależności można również zauważyć porównując próbki 01E, 01F, 01K - tab.9 z próbkami 02E, 02F, 02K - tab. 10. Zwiększenie grubości warstw po obróbce cieplno-chemicznej jest nieznaczne i waha się w granicach 1,5 μm . Podobnie jak w przypadku warstw niemodyfikowanych, po obróbce cieplno-chemicznej występują przyrosty grubości warstw Al_2O_3 zależnie od gęstości prądowej i czasu procesu anodowania.

W tabeli 12 zestawiono średnie wyniki pomiarów grubości warstw Al_2O_3 wytworzonych podczas procesu anodowania przy dwóch zmiennych parametrach wejściowych (gęstość prądowa, temperatura elektrolitu) - według planu całkowitego przy stałym czasie anodowania.

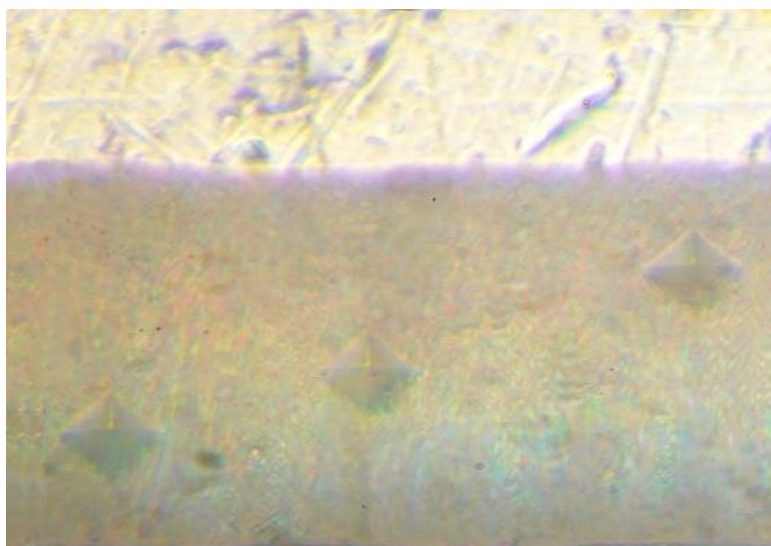
Tabela 12. Wykaz grubości warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania według planu całkowitego (stały czas anodowania)

Próbka	Grubość warstw d [μm]	Odchylenie [μm]
03A	6,50	0,6
03B	19,44	0,6
03C	5,32	0,7
03D	16,58	0,3
03E	5,60	0,4
03F	17,92	0,7
03G	12,84	1,1
03H	10,78	0,5
03I	11,10	0,1

Analizując wpływ parametrów anodowania (gęstość prądu, temperatura elektrolitu) na grubość warstwy tlenkowej można stwierdzić, iż wzrost gęstości prądu podczas anodowania w stałej temperaturze elektrolitu powoduje zwiększenie grubości warstwy Al_2O_3 (porównanie próbek 03A, 03G, 03B; 03E, 03I 03F oraz 03C, 03H, 03D). Spowodowane jest to wzrostem ładunku elektrycznego i przemianą aluminium przez energię elektryczną w tlenek. Zwiększenie temperatury elektrolitu podczas anodowania wiąże się z niewielkim zmniejszeniem grubości warstwy, co można wytłumaczyć wtórnym rozpuszczeniem tlenku

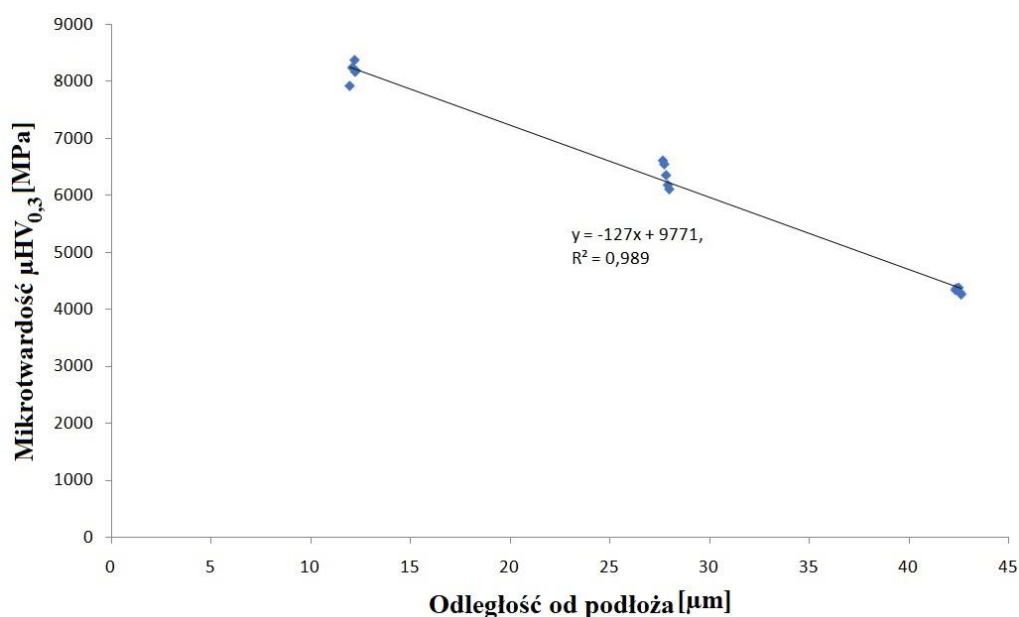
aluminium związanego ze zwiększeniem zdolności rozpuszczania warstwy przez elektrolit (porównanie próbek 03A, 03E, 03C; 03G, 03I, 03H; 03B, 03F, 03D). Grubość warstwy Al_2O_3 o najwyższej wartości (19,44 μm) zmierzono dla próbki 03B wytworzonej w temperaturze elektrolitu 283 K, przy gęstości prądowej 3 A/dm^2 . Najniższa grubość warstwy tlenkowej (5,32 μm) zmierzona została dla próbki 03C, wytworzonej przy gęstości prądowej 1 A/dm^2 , w temperaturze elektrolitu 303 K. Można stwierdzić, że najniższa temperatura elektrolitu i najwyższa gęstość prądu przyczyniają się do wytworzenia najgrubszych warstw, z kolei najwyższa temperatura elektrolitu i najmniejsza gęstość prądowa przyczyniają się do wytworzenia najcieńszych warstw, analogicznie jak w grubszych warstwach wytwarzanych przy dłuższych czasach anodowania.

Jedną z charakterystycznych cech warstw tlenkowych jest mikrotwardość zmieniająca się zależnie od odległości od podłoża. Z tego powodu wgłębienia do wyznaczania mikrotwardości wykonano dla trzech różnych odległości od podłoża (około 10, 15, 20 μm) - rysunek 34.



Rys.34. Wgłębienia wykonane wgłębnikiem Vickersa na przekroju poprzecznym warstwy Al_2O_3 dla trzech odległości od podłoża

Na podstawie pomiarów mikrotwardości dla trzech różnych odległości wgłębień wyznaczono linię trendu (rys. 35), na podstawie której obliczono mikrotwardość dla odległości 20 μm od podłoża, dla każdej z próbek. Mikrotwardość została wyznaczona dla czterech warstw wytwarzanych w tych samych warunkach anodowania (3 A/dm^2 , 298 K, 60 minut), następnie poddanych obróbce cieplno-chemicznej w wodzie destylowanej (próbka 02G), dwuchromianie sodu (próbka 02H), siarczanie sodu (próbka 02K). Obliczono również mikrotwardość dla próbki bez modyfikacji obróbką cieplno-chemiczną (próbka 01K).



Rys.35. Wpływ odległości od podłoża na mikrotwardość warstwy tlenkowej

Wszystkie wyznaczone wartości mikrotwardości dla kolejnych próbek przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Wpływ obróbki cieplno-chemicznej na wartość mikrotwardości warstw Al_2O_3

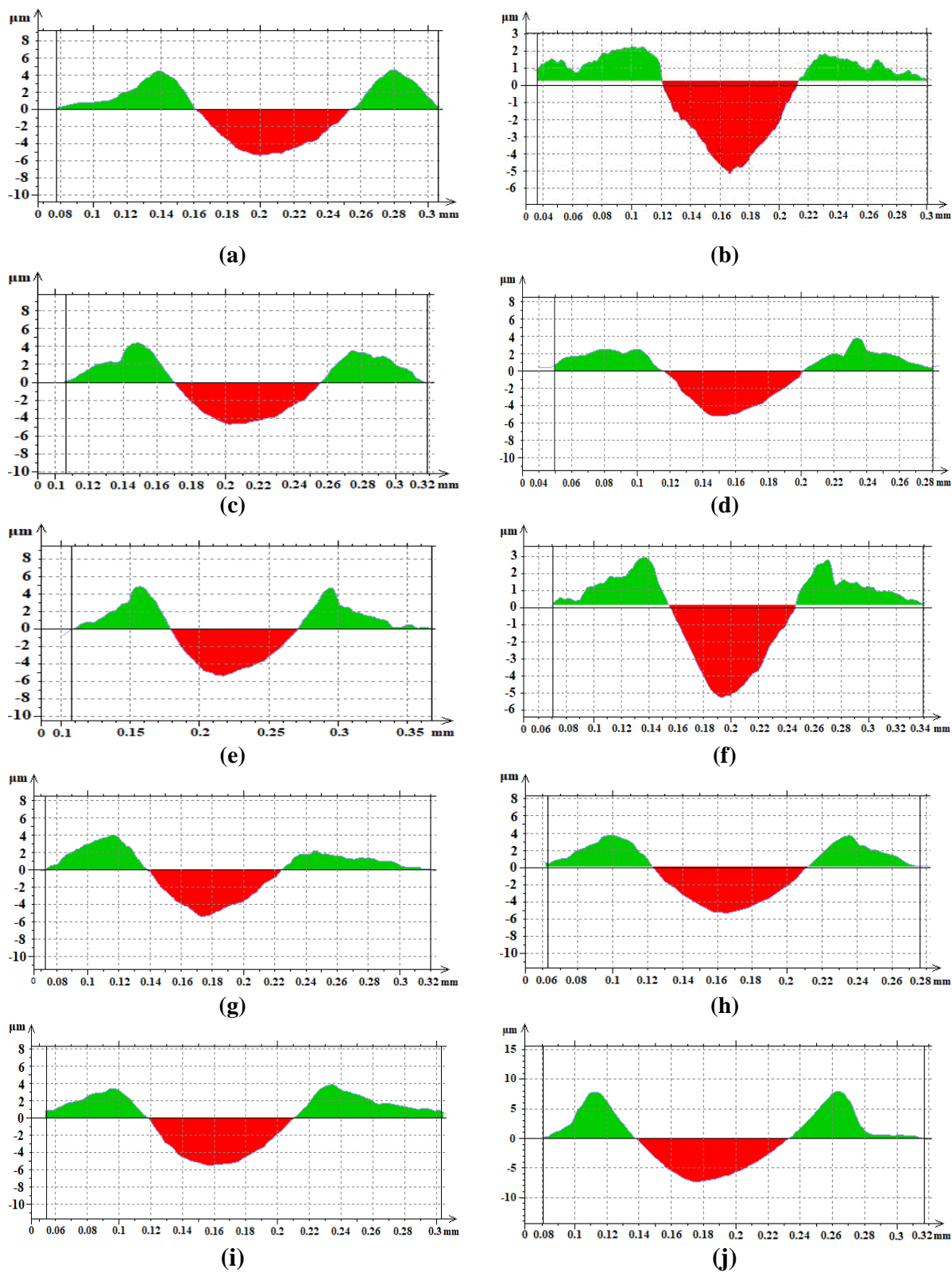
Próbka	Związek do obróbki cieplno-chemicznej	Mikrotwardość μHV [MPa]	Odchylenie [MPa]
01K	-	5496	302,92
02G	Woda destylowana	5970	296,84
02H	Dwuchromian sodu	6568	316,36
02K	Siarczan sodu	7231	345,16

Zauważono znaczący wpływ obróbki cieplno-chemicznej na mikrotwardość warstw tlenkowych. Obróbka cieplno-chemiczna warstwy wykonywana w wodzie destylowanej spowodowała niewielki wzrost mikrotwardości w stosunku do mikrotwardości warstwy bez modyfikacji. Zastosowanie dwuchromianu sodu jako związku do obróbki spowodowało zwiększenie mikrotwardości o około 1000 MPa, z kolei zastosowanie siarczanu sodu przyczyniło się do wytworzenia warstwy o najwyższej mikrotwardości (7231 MPa). Wzrost mikrotwardości w wynik obróbki cieplno-chemicznej spowodowany jest pęcznieniem włókien oraz zmianą porowatości w warstwie.

7.2. Badania sklerometryczne i analiza stereometryczna

Na powierzchni warstw Al_2O_3 , których warunki anodowania były dobrane na podstawie planu całkowitego dla dwóch zmiennych (tab. 9) anodowanych przy stałym czasie wynoszącym 20 minut wykonane zostały badania sklerometryczne wraz ich analizą stereometryczną. Na rysunku 36 przedstawiono przekroje poprzeczne powierzchni warstwy Al_2O_3 i stopu aluminium EN AW-5251 po teście zarysowania. Obrazy przekrojów wykonano

przy użyciu oprogramowania TalyMap Universal, po wcześniejszym zaimportowaniu z profilografu. Obszar pęcznienia materiału został zaznaczony kolorem zielonym, obszar zarysowania kolorem czerwonym (zagłębianie rysy).



Rys. 36. Profile poprzeczne warstwy tlenkowej i powierzchni stopu aluminium po teście zarysowań: (a - i) oznaczenia według tabeli 9, j) stop aluminium EN AW-5251

Obrazy profili poprzecznych zarysowań wskazują zmiany kształtu obszarów spęznienia materiału oraz zagłębiania rysy. Najłatwiej zaokrąglone profile powierzchni zaobserwowano dla stopu aluminium bez modyfikacji anodowaniem. Z kolei wzrost gęstości prądowej podczas procesu wytwarzania warstwy Al_2O_3 wpływa na zaostrenie poprzecznych profili powierzchni, co można przypisać wzrostowi grubości twardej warstwy tlenkowej.

W celu określenia procesu zużycia obliczono stosunek parametrów f_1 (spęznienie materiału) do f_2 (zagłębianie rysy) i wraz z rodzajem zużycia powierzchniowego warstw Al_2O_3 i stopu aluminium zestawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Wartości stosunku parametru f_1 (spęznienia materiału) do f_2 (zagłębiania rysy) oraz rodzaj zużycia powierzchni

Próbka	f_1/f_2	Odchylenie	Proces zużycia
Stop aluminium	1,110	0,116	rowkowanie
03A	0,926	0,091	zarysowanie, mikroskrawanie
03B	0,584	0,069	zarysowanie, mikroskrawanie
03C	1,068	0,087	rowkowanie
03D	0,724	0,101	zarysowanie, mikroskrawanie
03E	0,998	0,104	zarysowanie, mikroskrawanie
03F	0,697	0,076	zarysowanie, mikroskrawanie
03G	0,744	0,064	zarysowanie, mikroskrawanie
03H	0,796	0,067	zarysowanie, mikroskrawanie
03I	0,787	0,086	zarysowanie, mikroskrawanie

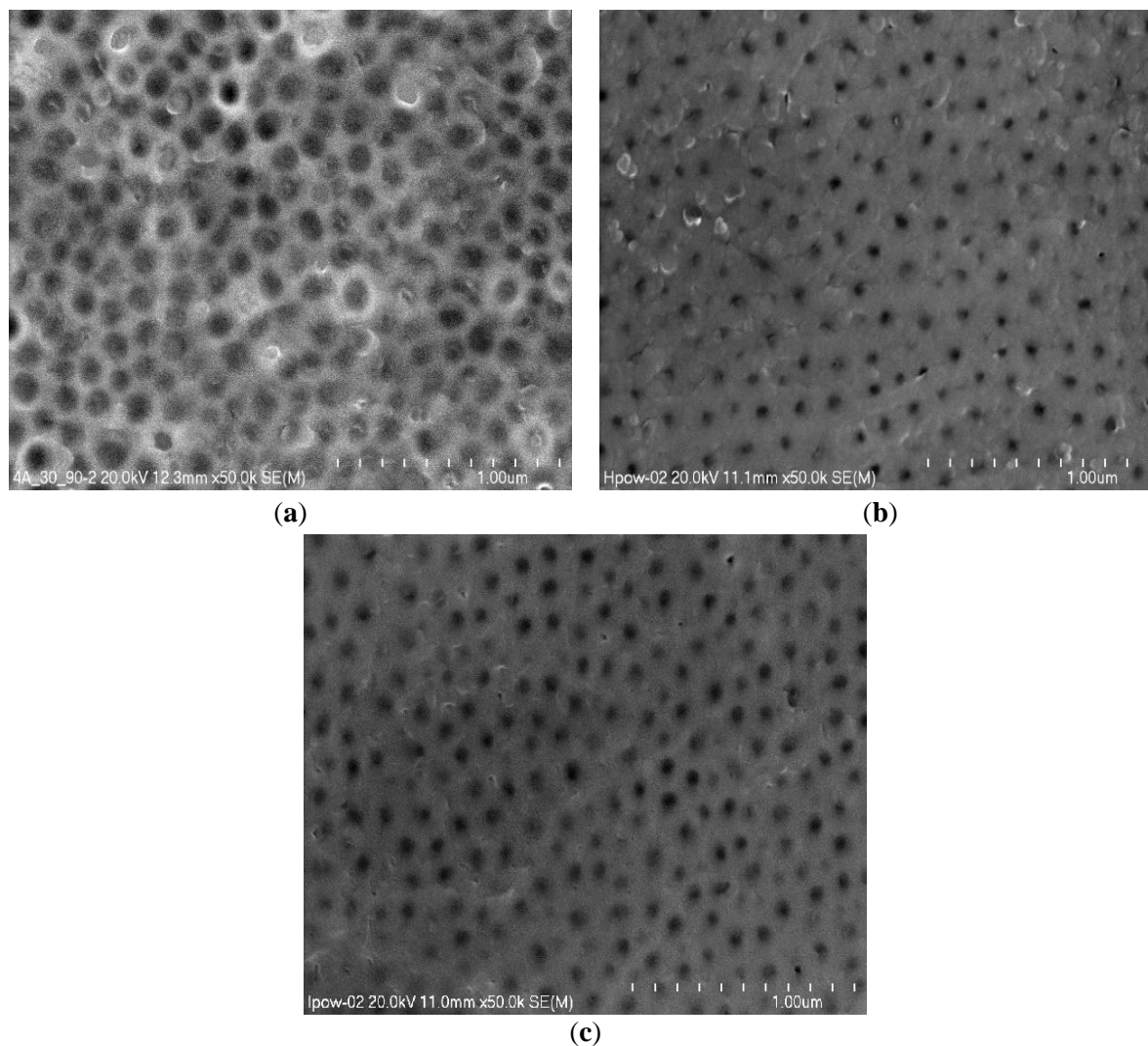
Wyznaczenie ilorazu spęznienia materiału i zagłębiania rysy pozwoliło na określenie wpływu parametrów wytwarzania warstw tlenkowych na rodzaj ich zużycia. Zauważono, że wzrost grubości warstwy tlenkowej, rozpoczynając od stopu aluminium bez wytworzonej warstwy, przyczynia się do zmniejszenia stosunku parametrów f_1 do f_2 . Biorąc pod uwagę stop aluminium i próbkę 03C o najmniejszej grubości warstwy tlenku, stwierdzić można plastyczne odkształcenie warstwy powierzchniowej nazywane rowkowaniem. Określenie procesu zużycia warstwy jako rowkowanie jest możliwe gdy $f_1/f_2 > 1$. Pozostałe próbki podane analizie posiadają stosunek $0 < f_1/f_2 \leq 1$, co wskazuje na zarysowanie i mikroskrawanie podczas procesu zużycia.

7.3. Morfologia powierzchni i analiza obrazu

W celu obserwacji powierzchni warstw tlenkowych zostały wykonane obrazy morfologii powierzchni przy użyciu mikroskopu skaningowego. Do obserwacji powierzchni wybrano powierzchnie charakteryzujące się odmiennymi właściwościami. Dla obrazów SEM

warstw Al_2O_3 wytwarzanych w stałym czasie 20 minut wykonana została analiza obrazu wraz histogramami rozkładu powierzchni nanoporów. Dla wszystkich obrazów morfologii zastosowano powiększenie 50,000x.

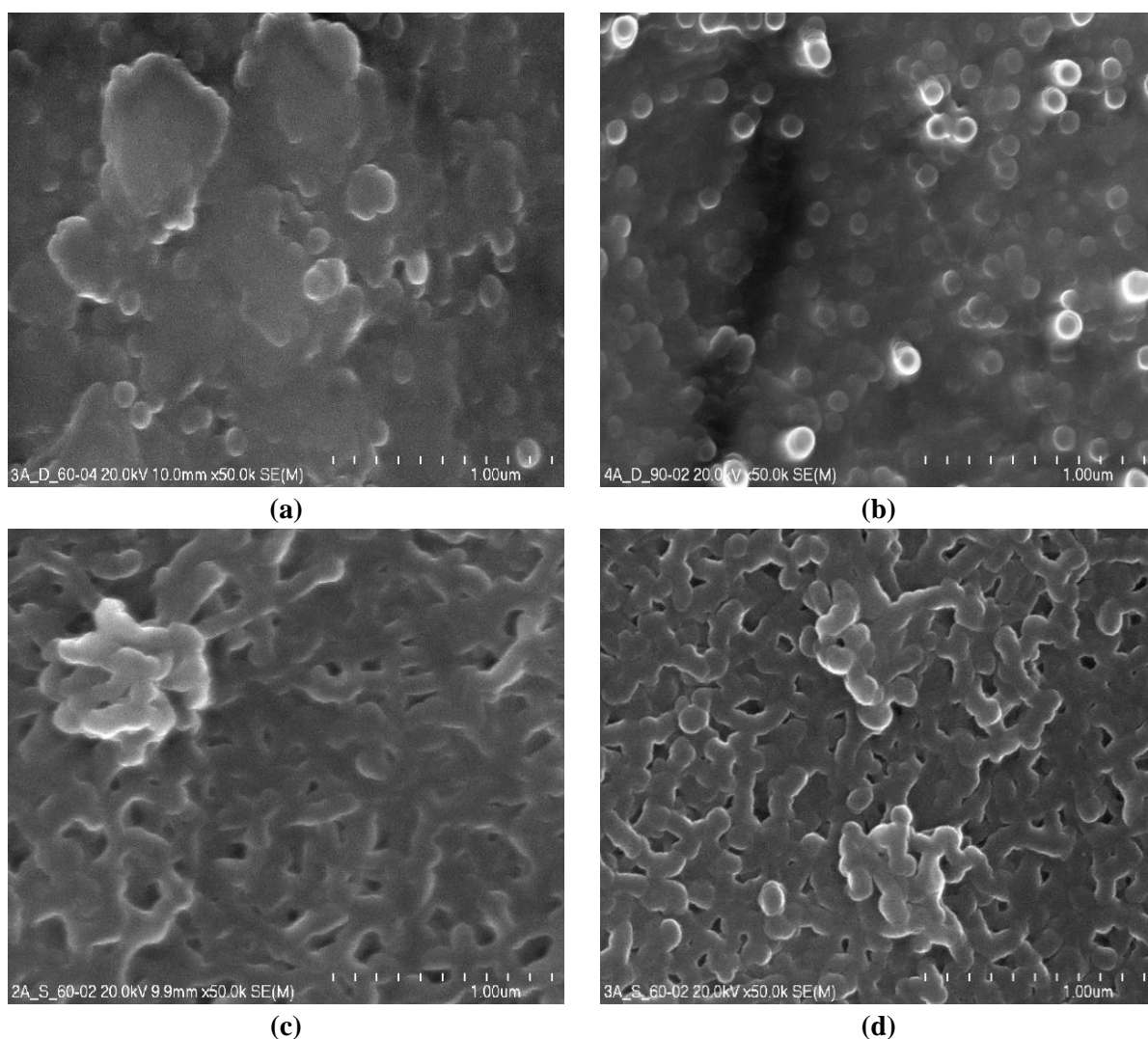
Obrazy morfologii powierzchni warstw tlenkowych wytwarzanych zgodnie z parametrami zamieszczonymi w tabeli 7 o największych różnicach kątów zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej (wyniki badań w rozdziale 7.4) przedstawiono na rysunku 37.



Rys. 37. Morfologia powierzchni warstw Al_2O_3 : (a) próbka 01D, (b) próbka 01H, (c) próbka 01J

Obrazy przedstawiają porowatość powierzchni, charakterystyczną dla warstw Al_2O_3 . Największa różnica między powierzchnią nanoporów (zależną od gęstości prądowej użytej podczas procesu oraz temperatury elektrolitu) widoczna jest między próbkami 01D (4 A/dm², 303 K) oraz 01J (3 A/dm², 298 K).

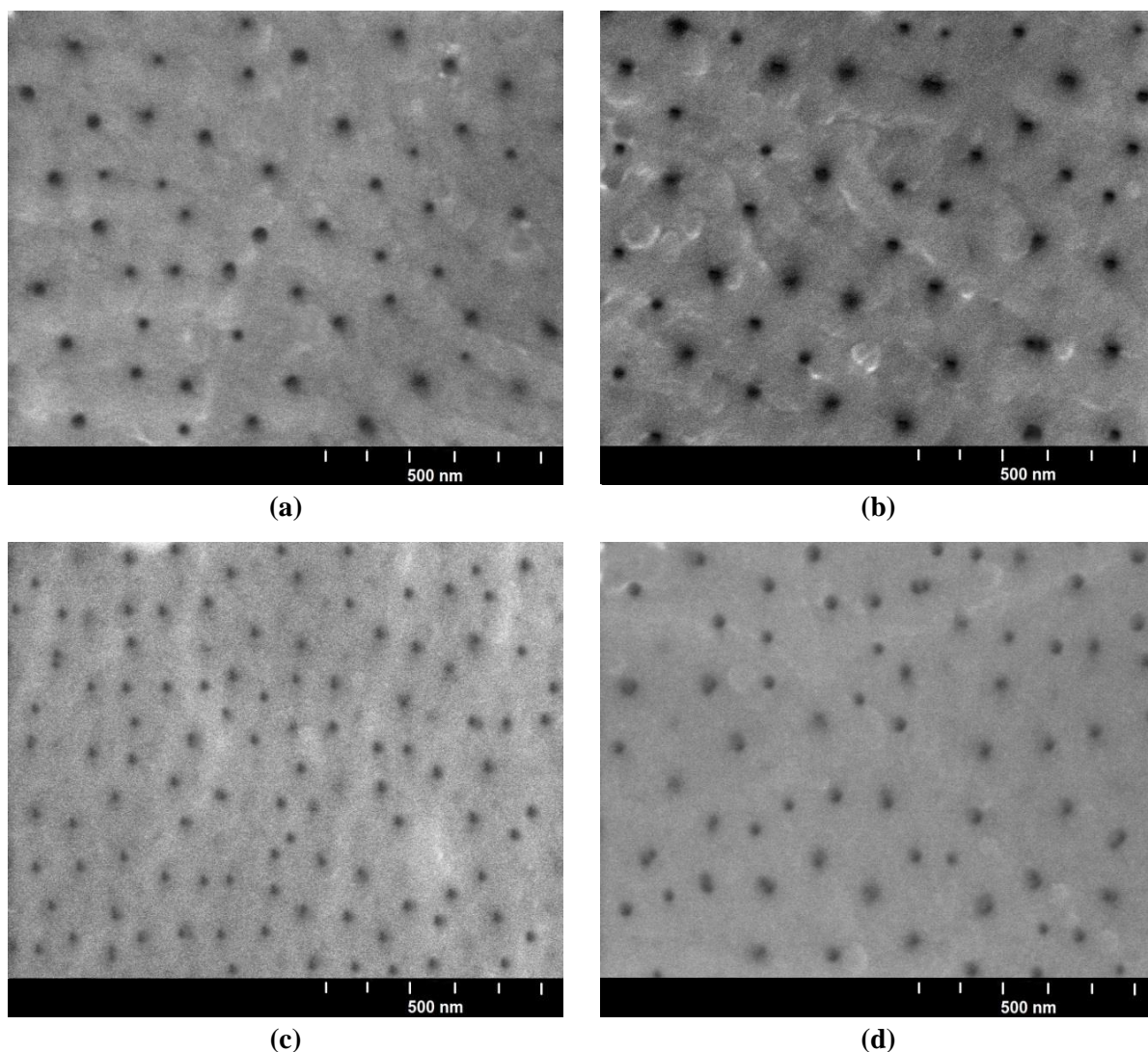
Na rysunku 38 przedstawiono obrazy morfologii powierzchni warstw anodowanych, a następnie poddanych obróbce cieplno-chemicznej w dwuchromianie sodu i siarczanie sodu.



Rys.38. Morfologia powierzchni warstw Al_2O_3 poddanych obróbce cieplno-chemicznej: (a) próbka 02H, (b) próbka 02D, (c) próbka 02E, (d) próbka 02K

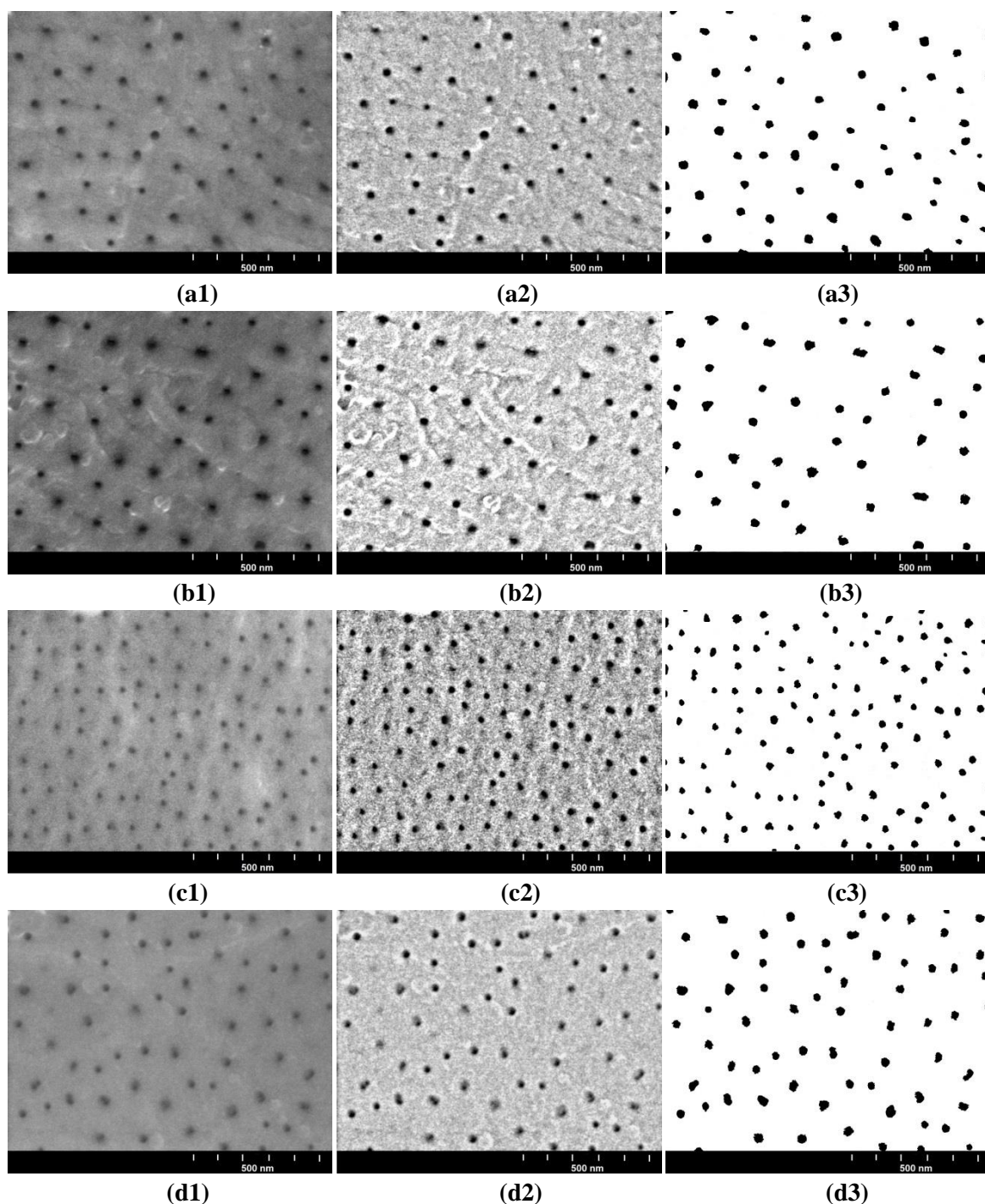
Zastosowanie obróbki cieplno-chemicznej dla próbek 02H i 02D w dwuchromianie sodu przyczyniło się do całkowitego uszczelnienia porowatej warstwy Al_2O_3 i powstania subwarstwy o wysokiej zawartości sodu (brak widocznej porowatości powierzchni warstwy). Powierzchnia próbek 02E i 02K poddanych po procesie anodowania obróbce cieplno-chemicznej w siarczanie sodu została pokryta warstwą o usieciowanej strukturze.

Rysunek 39 przedstawia wybrane obrazy morfologii powierzchni warstw Al_2O_3 o największych różnicach zarówno w grubości warstw jak i stosunku parametrów f_1/f_2 . Warstwy charakteryzują się również dużymi różnicami w zwilżalności. W celu obserwacji nanoporów charakterystycznych dla warstw tlenkowych zastosowano powiększenie 50,000x.



Rys. 39. Morfologia powierzchni warstw Al_2O_3 : (a) próbka 03A, (b) próbka 03B, (c) próbka 03C, (d) próbka 03E

W celu określenia wpływu morfologii powierzchni warstw na wartość stosunku f_1/f_2 oraz ich proces zużycia dokonano obliczeń porowatości, ilości nanoporów/ μm^2 oraz średniego pola nanoporów. Każdy z obrazów został poddany analizie obrazu umożliwiającej wyodrębnienie i wizualizację nanoporów. Obrazy zostały wyskalowane i jako pierwszą procedurę zastosowano funkcję smooth (pierwsza kolumna), która zredukowała ilość szumów na obrazie. Kolejno użyto funkcji bandpassfilter, która filtruje obraz w sposób pasmowy (druga kolumna). Ostatnia zastosowana procedura to funkcja threshold (trzecia kolumna), po użyciu której nastąpiła binaryzacja obrazów wyodrębniająca nanopory (kolor czarny) na białym tle. Obrazy morfologii powierzchni po zastosowaniu odpowiednich procedur przedstawiono na rysunku 40.

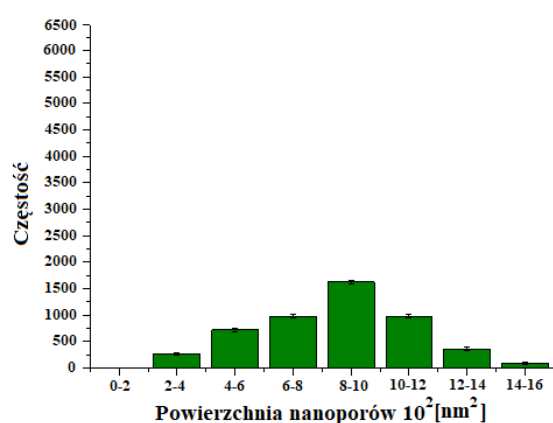


Rys. 40. Obróbka obrazów morfologii powierzchni warstw Al_2O_3 : (a) próbka 03A, (b) próbka 03B, (c) próbka 03C, (d) próbka 03E, 1 - obraz z funkcją smooth, 2 - obraz z funkcją bandpassfilter, 3 - obraz z funkcją threshold

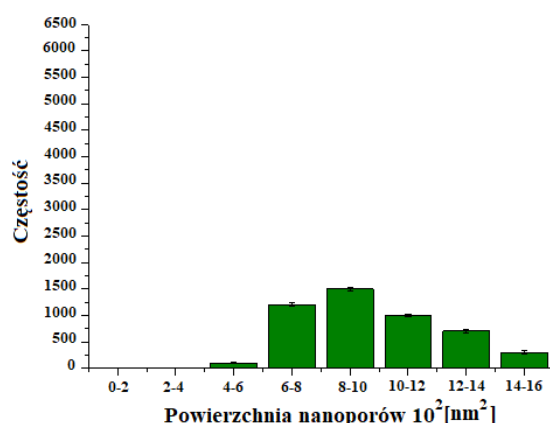
Na podstawie analizy obrazu uzyskano wyniki parametrów stereologicznych (tabela 15), które wykorzystano do sporządzenia histogramów rozkładu powierzchni nanoporów w poszczególnych warstwach (rys. 41). W celu lepszego zobrazowania rozkładu nanoporów na powierzchni warstwy Al_2O_3 wykonany został wycinek obrazu o powierzchni $100 \mu\text{m}^2$. Wszystkie obliczenia związane z analizą obrazu wykonywane były na podstawie trzech zdjęć warstwy z różnych miejsc.

Tabela 15. Wartości parametrów stereologicznych z komputerowej analizy obrazu

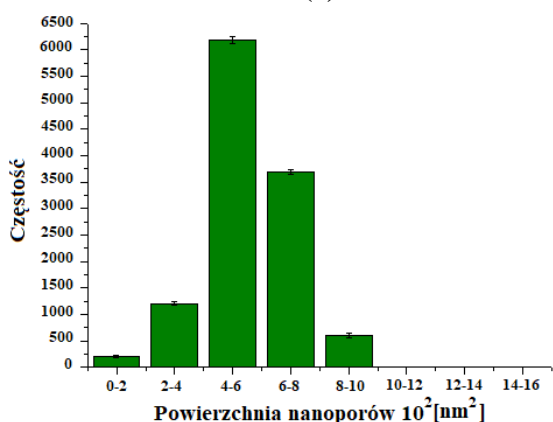
Próbka	Porowatość [%]	Odchylenie [%]	Ilość nanoporów/ μm^2	Odchylenie nanoporów/ μm^2	Średnia powierzchnia nanoporów [nm^2]	Odchylenie [nm^2]
03A	3,91	0,04	56,76	0,61	857,23	9,15
03B	3,68	0,11	46,01	1,41	941,24	28,80
03C	5,19	0,12	115,54	2,61	535,03	12,11
03E	4,79	0,04	62,68	0,49	945,41	7,45



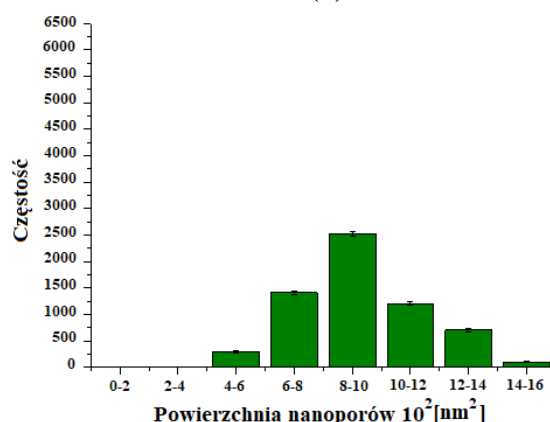
(a)



(b)



(c)



(d)

Rys. 41. Histogramy występowania nanoporów i ich powierzchni: (a) próbka 03A, (b) próbka 03B, (c) próbka 03C, (d) próbka 03E

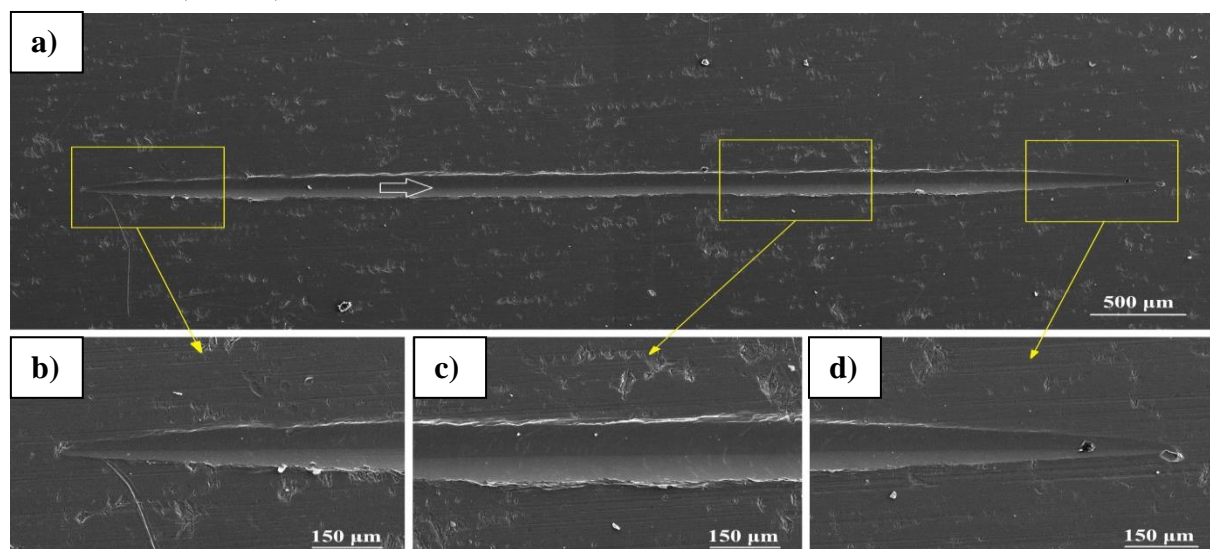
Zaobserwowano istotne zmiany w morfologii powierzchni warstw Al_2O_3 wynikające z zastosowanych warunków procesu anodowania. Wzrost temperatury elektrolitu w okolicy anody przy stałej gęstości prądowej powoduje wytworzenie bardziej porowatej warstwy (próbki 03A, 03C, 03E), wraz ze zmniejszeniem grubości warstwy. Porównując wzrost gęstości prądowej w temperaturze 283 K (próbki 03A, 03B) zauważono zmniejszenie porowatości przy jednoczesnym wzroście średniej powierzchni nanoporów. Biorąc pod uwagę parametry stereologiczne z parametrami zużycia (f_1/f_2) zauważono, że próbka o najmniejszym stosunku parametrów f_1/f_2 (03B) charakteryzuje się najniższą porowatością, a próbka o najwyższym stosunku f_1/f_2 (03C) najwyższą porowatością. Stwierdzono również

wzrost stosunku parametrów $f1/f2$ wraz, ze wzrostem porowatości (próbki 03A, 03B, 03C, 03E). Powyższa zależność ma również znaczący wpływ na proces zużywania warstwy tlenkowej, ponieważ w próbce charakteryzującej się najwyższą porowatością występuje rowkowanie, a w próbce o najniższej porowatości zarysowanie i mikroskrawanie. Analizując histogramy (rys. 41) zauważono najwyższy udział nanoporów o największej powierzchni dla próbki 03B, z kolei najwyższy udział nanoporów o najmniejszej powierzchni występuje dla próbki 03C.

W celu porównania zarysowań wykonanych na próbkach o różnych właściwościach m.in. sklerometrycznych, wykonano zdjęcia SEM rysy dla trzech próbek (rys. 42-44). Podczas mikroskopowej analizy zarysowań zastosowano 40-krotne powiększenie całej rysy i 150-krotne powiększenie w celu odpowiedniego zobrazowania określonych obszarów zadrapania. Na zdjęciach o powiększeniu 40x zaznaczono kierunek zarysowania za pomocą strzałki. Według modelu uszkodzenia zaproponowanego przez Holberga [174] można wyróżnić trzy główne obszary zarysowań:

- początek próby zarysowania z odkształceniem plastycznym i małymi pęknięciami, brak odpryskiwania warstwy lub powierzchni (rys. 42b, 43b, 44b),
- duże pęknięcia i przebicie warstwy Al_2O_3 (rys. 43c, 44c) w połączeniu z odpryskiwaniem (rys. 44c),
- koniec rysy (rys. 42d, 43d, 44d), spiętrzenie materiału przed końcem zarysowania, w przypadku stopu aluminium (rys. 42d).

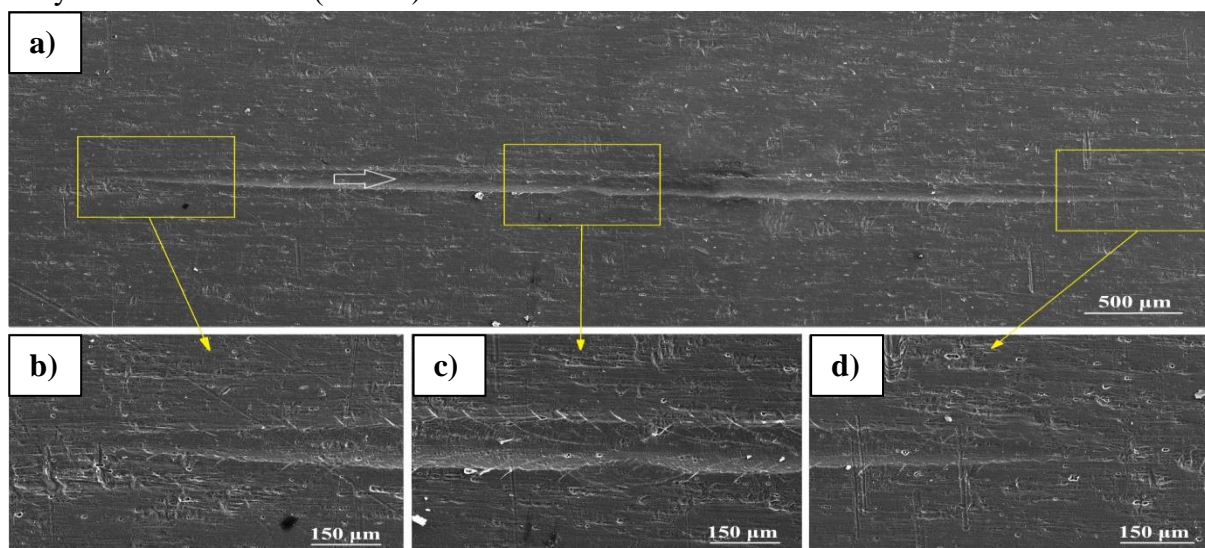
Na rysunku 42 przedstawiono obrazy SEM zarysowań na stopie aluminium EN AW-5251 bez modyfikacji anodowaniem (brak warstwy tlenkowej), próbka charakteryzuje się najwyższym współczynnikiem $f1/f2$ (1,110), zgodnie z którym w procesie zużycia występuje rowkowanie (tab. 14).



Rys.42. Obserwacja SEM (widok z góry) zarysowania stopu aluminium EN AW-5251: a) obszar zarysowania, b) początek rysy, c) zagłębienie rysy, d) koniec rysy ze spiętrzeniem materiału przed końcem rysy

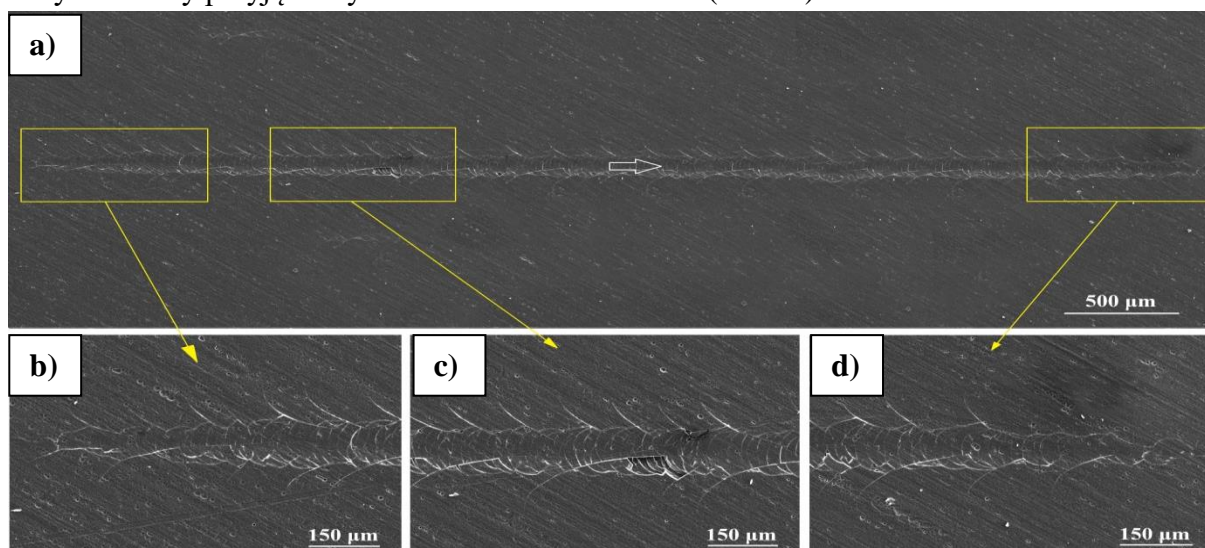
W wyniku obserwacji obrazów SEM (rys. 42) stwierdzono, że w próbce stopu aluminium EN AW-5251 pojawiają się niewielkie pęknięcia, które można przypisać pęknięciom rozciągającym i konformalnym - występującym tylko w rowku pęknięcia. Za

przyczynę powstawania pęknięć rozciągających, pojawiających się w miarę postępu wgłębnika na powierzchni, należy uznać siłę tarcia. Pęknięcia konformalne powstają w wyniku powstania rozciągającego i zginającego momentu na powierzchni pod wgłębnikiem. Na rysunku 43 przedstawiono obrazy SEM zarysowania próbki 03C z warstwą Al_2O_3 o grubości $5,32\text{ }\mu\text{m}$, wytworzonej podczas anodowania w elektrolicie o temperaturze 303 K , przy gęstości prądu 1 A/dm^2 , w czasie 20 minut. Próbka posiada najwyższy współczynnik f_1/f_2 (1,068) biorąc pod uwagę warstwy tlenkowe, zgodnie z którym proces zużycia to rowkowanie (tab. 14).



Rys.43. Obserwacja SEM (widok z góry) zarysowania próbki 03C: a) obszar zarysowania, b) początek rysy, c) zagłębienie rysy, d) koniec rysy

Rysunek 44 przedstawia zdjęcia SEM zarysowań próbki 03B. Posiada ona warstwę Al_2O_3 o grubości $19,44\text{ }\mu\text{m}$ - najwyższą spośród próbek wykorzystanych do badań sklerometrycznych (tab. 11), wytworzoną w procesie anodowania w elektrolicie o temperaturze 283 K , przy gęstości prądu 3 A/dm^2 , przez 20 minut. Próbka ma najniższy współczynnik f_1/f_2 (0,584) spośród warstw tlenkowych, zgodnie z którym jako proces zużycia należy przyjąć zarysowanie i mikroskrawanie (tab. 14).



Rys. 44. Obserwacja SEM (widok z góry) zarysowania próbki 03B: a) obszar zarysowania, b) początek rysy, c) zagłębienie rysy, d) koniec rysy

Analiza obrazów SEM zarysowań warstw tlenkowych (rys. 43, 44) pozwoliła określić pęknięcia w próbkach 03C i 03B jako pęknięcia wyboczeniowe, występujące poza rowkiem wyżłobienia. Wyboczenie materiału powstaje poprzez nagromadzenie się warstwy Al_2O_3 przed wgłębnikiem. Za mechanizm powstawania zakrzywionych pęknięć wzdłuż wzoru zarysowania należy uznać naprężenia ściskające generowane przez poruszający się wgłębnik. Warstwa przed wgłębnikiem dla podłoża sztywnych i twardych jest w stanie naprężenia ściskającego, z kolei warstwy za wgłębnikiem rozciągane są siłami tarcia. Współczynnik tarcia jest proporcjonalny do poziomu naprężeń. Pęknięcia występują na skutek przekroczenia poziomu wytrzymałości materiału przez naprężenia rozciągające i są typowe dla twardych warstw tlenkowych. Ogólnie określane są jako pęknięcia kohezyjne i obciążenia powodujące obciążenia krytyczne.

Analiza obrazów SEM pod kątem pęknięć (rys. 42-44) pozwoliła na wysnucie wniosków, iż pęknięcia pogłębiały się i zwiększały wraz ze wzrostem grubości warstwy tlenku, zaczynając od stopu bez nałożonej warstwy. Porównując profile poprzeczne po testach zarysowania (rys. 36) z obrazami SEM zarysowań (rys. 42-44), można zauważyć analogię zarówno w kształcie zarysowań oraz pęcznienia materiału i zagłębiania rysy.

7.4. Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa

W celu określenia zwilżalności warstw Al_2O_3 zarówno bez obróbki cieplno-chemicznej, jak i po obróbce zmierzone zostały kąty zwilżania przy użyciu 4 cieczy. Wartości kątów posłużyły do obliczeń swobodnej energii powierzchniowej. Wszystkie wyniki zostały zestawione w tabelach. Dla SEP wykonane zostały trójwymiarowe wykresy pozwalające na lepszą wizualizację wpływu warunków wytwarzania warstw na wartości swobodnej energii powierzchniowej.

Tabela 16 przedstawia wartości kąta zwilżania zmierzone przy użyciu wody destylowanej i α -bromonaftalenu, a tabela 17 przy użyciu gliceryny i diiodometanu. Pomiarzy zostały wykonane na warstwach wytworzonych w procesie anodowania na podstawie planu Hartley'a (tab. 7).

Tabela 16. Kąty zwilżania warstw tlenkowych wytworzonych w procesie anodowania dla wody destylowanej i α -bromonaftalenu

Próbka	Kąt zwilżania (Woda) [°]	Odchylenie [°]	Kąt zwilżania (α -bromonaftalen) [°]	Odchylenie [°]
01A	74,60	2,22	22,70	3,28
01B	81,61	7,07	33,54	4,26
01C	72,55	6,35	28,82	3,22
01D	85,84	3,36	33,76	7,86
01E	76,80	2,26	27,26	1,34
01F	80,76	5,78	36,25	2,23

01G	84,06	5,71	27,51	3,46
01H	79,23	4,80	27,09	1,83
01I	80,52	5,94	26,69	1,34
01J	69,68	3,57	31,88	4,93
01K	73,86	2,83	24,97	4,12

Tabela 17. Kąty zwilżania warstw tlenkowych wytworzonych w procesie anodowania dla gliceryny i diiodometanu

Próbka	Kąt zwilżania (Gliceryna) [°]	Odchylenie [°]	Kąt zwilżania (Dijodometan) [°]	Odchylenie [°]
01A	72,10	3,54	44,95	6,56
01B	80,67	2,09	50,44	3,09
01C	83,09	6,06	47,39	1,53
01D	98,06	2,62	64,09	5,07
01E	77,38	1,23	47,87	3,52
01F	85,98	5,29	47,96	4,34
01G	79,55	3,17	49,66	6,29
01H	76,68	4,08	49,16	3,56
01I	79,75	3,45	48,48	1,95
01J	71,19	2,81	52,65	2,51
01K	71,95	4,70	51,68	3,23

Parametry anodowania wpłynęły na uzyskanie różnych wartości kąta zwilżania. Największy kąt zwilżania zmierzony przy użyciu cieczy polarnych (woda destylowana, gliceryna) uzyskano dla próbki 01D wytworzonej przy gęstości prądu 4 A/dm^2 przez 90 minut, przy temperaturze elektrolitu 303 K. Najniższą wartość kąta zwilżania wyznaczono dla próbki 01J wytworzonej przy gęstości prądu 3 A/dm^2 przez 90 minut, przy temperaturze elektrolitu 298 K. Biorąc pod uwagę wartości kątów zwilżania warstw mierzonych z użyciem gliceryny, próbka 01D jest powierzchnią hydrofobową o kącie zwilżania $98,06^\circ \pm 2,62^\circ$.

W tabeli 18 przedstawiono wartości kąta zwilżania zmierzone przy użyciu wody destylowanej i α -bromonaftalenu, a w tabeli 19 mierzone przy użyciu gliceryny i diiodometanu. Warstwy Al_2O_3 po uprzednim anodowaniu poddano obróbce cieplno-chemicznej. Anodowanie i obróbka została wykonana na podstawie planu Hartley'a (tab. 8).

Tabela 18. Kąty zwilżania warstw tlenkowych wytworzonych w procesie anodowania i obróbki cieplno-chemicznej dla wody destylowanej i α -bromonaftalenu.

Próbka	Kąt zwilżania (Woda) [°]	Odchylenie [°]	Kąt zwilżania (α -bromonaftalen) [°]	Odchylenie [°]
02A	56,81	2,48	13,93	2,64
02B	60,44	1,97	17,67	2,62
02C	27,44	4,13	15,89	1,63
02D	8,62	2,02	9,54	2,74
02E	89,61	6,34	44,83	5,26
02F	63,18	3,55	22,15	3,21
02G	71,29	11,02	18,89	3,56
02H	22,55	1,95	14,44	2,81
02I	61,74	4,15	38,33	3,88
02J	52,77	6,94	22,63	2,77
02K	81,14	6,16	37,86	3,63

Tabela 19. Kąty zwilżania warstw tlenkowych wytworzonych w procesie anodowania i obróbki cieplno-chemicznej dla gliceryny i diiodometanu.

Próbka	Kąt zwilżania (Gliceryna) [°]	Odchylenie [°]	Kąt zwilżania (Dijodometan) [°]	Odchylenie [°]
02A	73,84	5,01	30,88	5,52
02B	84,47	4,97	34,57	1,90
02C	54,11	7,56	32,05	3,35
02D	27,67	2,53	17,88	2,47
02E	92,78	6,62	59,71	10,68
02F	88,74	7,26	36,89	3,22
02G	85,40	6,81	37,24	5,47
02H	41,19	5,01	23,33	3,86
02I	88,25	3,05	52,99	6,19

02J	64,60	4,74	41,79	3,43
02K	109,82	4,79	57,25	5,38

Kąt zwilżania o największej wartości zmierzony przy użyciu wody destylowanej uzyskano dla próbki 02E wytworzonej przy gęstości prądu 2 A/dm^2 przez 60 minut, a następnie poddanej obróbce cieplno-chemicznej w siarczanie sodu. Kąt zwilżania o najmniejszej wartości uzyskano dla próbki 02D anodowanej przy użyciu prądu o gęstości 4 A/dm^2 przez 90 minut, następnie poddanej obróbce cieplno-chemicznej w dwuchromianie sodu. Otrzymana warstwa charakteryzuje się wysoko hydrofilowymi właściwościami (zmierzony kąt z użyciem wody wyniósł $8,62^\circ \pm 2,02^\circ$). Porównując pomiary wykonane z użyciem drugiej cieczy polarnej (gliceryny), można zauważyć iż również najmniejsza wartość została zmierzona dla próbki 02D, z kolei najwyższa wartość dla próbki 02K wynosząca $109,82^\circ \pm 4,79^\circ$. Jest to powierzchnia wysoko hydrofobowa wytworzona podczas anodowania przy gęstości prądu 3 A/dm^2 przez 60 minut oraz poddana obróbce cieplno-chemicznej w siarczanie sodu. Drugą warstwą wykazującą właściwości hydrofobowe jest próbka 02E - jej kąt zwilżania wynosił $92,78 \pm 6,62^\circ$.

Obróbka cieplno-chemiczna warstw Al_2O_3 w znaczący sposób wpłynęła na zmiany zwilżalności powierzchni. Biorąc pod uwagę próbkę wytworzoną podczas anodowania przy gęstości prądowej wynoszącej 3 A/dm^2 przez 60 minut, obróbka cieplno-chemiczna w siarczanie sodu wpłynęła na zwiększenie kąta zwilżania. Kąt zwilżania zwiększył się z $73,86^\circ$ do $81,14^\circ$ dla pomiaru wykonanego przy użyciu wody destylowanej i z $71,95^\circ$ do $109,82^\circ$ dla pomiaru wykonanego przy użyciu gliceryny, tworząc wysoce hydrofobową powierzchnię. Obróbka cieplno-chemiczna w siarczanie sodu próbek 01E, 01F, 01K spowodowała znaczne zmniejszenie zwilżalności powierzchni (wzrost kąta zwilżania) biorąc po uwagę pomiar z użyciem gliceryny. Dla próbek 01C, 01D, 01H obniżenie temperatury elektrolitu oraz zastosowanie dwuchromianu sodu w obróbce cieplno-chemicznej przyczyniło się do dużego wzrostu zwilżalności warstw, tworząc powierzchnie o silnych właściwościach hydrofilowych, zarówno przy pomiarze wodą destylowaną, jak i gliceryną (obydwie ciecze polarne). Dla próbek 01A, 01B i 01G wzrost temperatury elektrolitu podczas anodowania z 293 do 298 K oraz proces obróbki cieplno-chemicznej z użyciem wody spowodował znaczne zmniejszenie kąta zwilżania (wzrost zwilżalności).

W tabeli 20 przedstawiono wartości kąta zwilżania zmierzone przy użyciu wody destylowanej i α -bromonaftalenu. W tabeli 21 zawarto pomiary kąta zwilżania mierzone przy użyciu gliceryny i diiodometanu. Pomiary wykonano dla próbek wytworzonych poprzez anodowanie przeprowadzone na podstawie planu całkowitego dla dwóch zmiennych (tab. 9) o stałym czasie procesu wynoszącym 20 minut.

Tabela 20. Kąty zwilżania warstw tlenkowych wytworzonych w procesie anodowania przez czas 20 minut dla wody destylowanej i α -bromonaftalenu

Próbka	Kąt zwilżania (Woda) [°]	Odchylenie [°]	Kąt zwilżania (α -bromonaftalen) [°]	Odchylenie [°]
03A	90,8	2,70	39,88	4,44
03B	82,16	5,70	29,34	2,54
03C	82,25	5,14	37,68	3,23
03D	85,06	3,67	30,12	2,43
03E	65,49	5,98	33,05	2,80
03F	82,46	6,29	27,18	2,24
03G	95,33	3,86	31,54	3,75
03H	83,81	2,25	29,83	3,75
03I	85,83	4,11	32,54	2,45

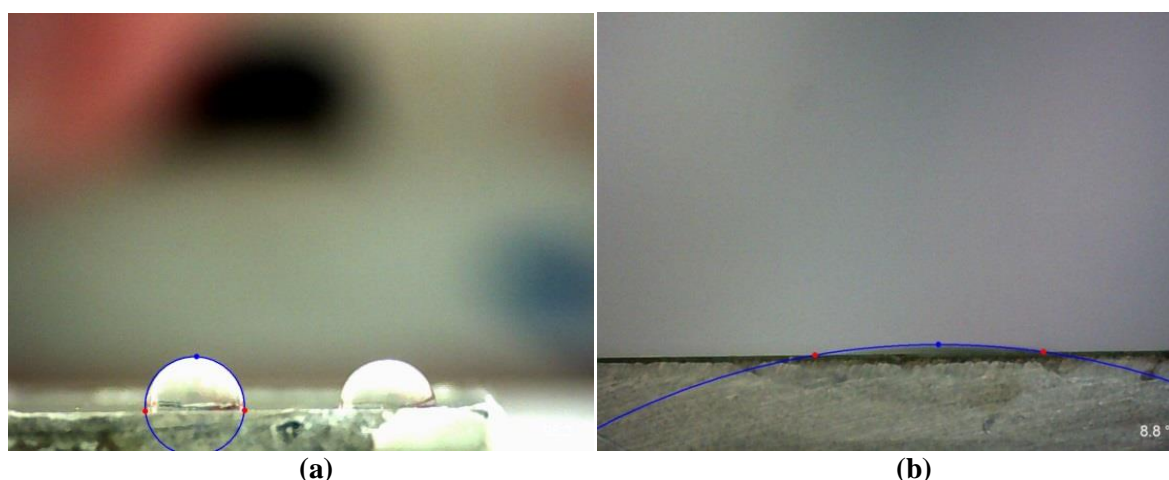
Tabela 21. Kąty zwilżania warstw tlenkowych wytworzonych w procesie anodowania przez czas 20 minut dla gliceryny i diiodometanu

Próbka	Kąt zwilżania (Gliceryna) [°]	Odchylenie [°]	Kąt zwilżania (Dijodometan) [°]	Odchylenie [°]
03A	84,25	7,69	59,05	2,26
03B	69,59	3,01	41,38	3,19
03C	80,22	5,24	44,74	6,38
03D	78,80	1,36	45,76	7,09
03E	73,80	2,55	47,74	7,75
03F	69,27	2,89	46,51	3,65
03G	87,03	4,10	50,52	4,98
03H	72,60	4,04	46,09	5,93
03I	88,54	2,76	47,77	3,02

Biorąc pod uwagę jako ciecz pomiarową wodę destylowaną największy kąt zwilżania został zmierzony dla próbki 03G wytworzonej podczas anodowania przy gęstości prądowej wynoszącej 2 A/dm^2 , w elektrolicie o temperaturze 283 K i wyniósł $95,33 \pm 3,86^\circ$. Drugą

próbką o kącie zwilżania wynoszącym ponad 90° jest próbka 03A, której warstwa została wytworzona podczas anodowania przy gęstości prądowej 1 A/dm^2 i temperaturze elektrolitu 283K , a kąt wyniósł $90,8 \pm 2,7^\circ$. Zarówno próbka 03G jak i 03A są warstwami o właściwościach hydrofobowych. Z powyższego wynika, że niskie wartości gęstości prądowej w połączeniu z krótkim czasem anodowania (20 minut) pozwalają na wytworzenie warstwy o wysokich kątach zwilżania (niskiej zwilżalności).

Rysunek 45 przedstawia zdjęcia kropli wody destylowanej podczas pomiaru kąta zwilżania dla próbki o najwyższym kącie (próbka 03G) i najniższym kącie (próbka 02D).



Rys. 45. Zdjęcia kropli wody destylowanej nałożonej na powierzchnię próbki o: (a) najwyższym kącie zwilżania, (b) najniższym kącie zwilżania

Porównując warstwę o najwyższym kącie zwilżania mierzonym przy użyciu wody destylowanej (03G) oraz o najniższym (02D) zauważyć należy zupełnie odmienne warunki anodowania. Próbka 03G anodowana była przy gęstości prądowej wynoszącej 2 A/dm^2 w elektrolicie o temperaturze 283K , przez krótki czas wynoszący 20 minut. Z kolei próbka 02D wytworzona została przy dużo wyższej gęstości prądowej (4 A/dm^2), wyższej temperaturze elektrolitu (298 K) oraz dłuższym czasie (90 minut), a dodatkowo została poddana obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu.

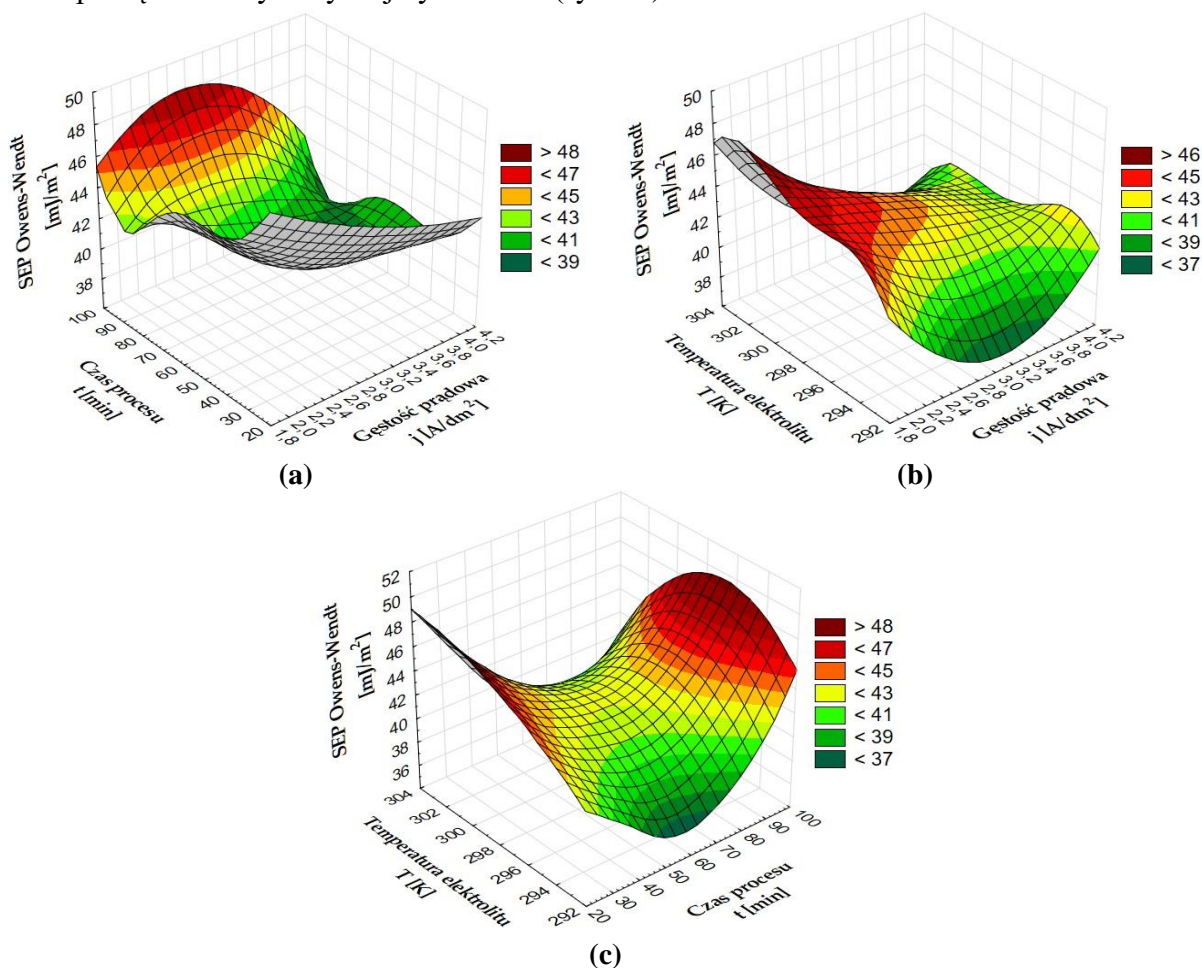
Tabela 22 przedstawia wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) obliczone przy użyciu metody Owensa-Wendta dla próbek anodowanych według parametrów z tabeli 7. Do obliczeń wykorzystano kąty zwilżania mierzone z wykorzystaniem wody destylowanej i α -bromonaftalenu metodą siedzącej kropli.

Tabela 22. Swobodna energia powierzchniowa warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania dla wody destylowanej i α -bromonaftalenu

Próbka	SEP Owens-Wendt [mJ/m ²]
01A	43,15
01B	41,35
01C	46,12
01D	40,06
01E	44,85

01F	40,73
01G	37,66
01H	39,56
01I	43,75
01J	46,57
01K	40,84

Próbka 01J charakteryzuje się najwyższą wartością swobodnej energii powierzchniowej dla warstw wytworzonych na podstawie tabeli 7. Najniższa wartość SEP została zmierzona dla próbki 01G, która charakteryzuje się również jednym z najniższych kątów zwilżania zmierzonych z użyciem wody destylowanej. Obliczenia pozwoliły na stwierdzenie, iż na warstwach Al_2O_3 o parametrach wytwarzania dobranych na podstawie planu Hartley'a bez obróbki cieplno-chemicznej, kąty zwilżania wykazują odwrotną proporcjonalność do wartości SEP. W celu wizualizacji wpływu parametrów anodowania na SEP sporządzono wykresy trójwymiarowe (rys. 46).



Rys.46. Zależność swobodnej energii powierzchniowej (SEP) od: (a) czasu procesu i gęstości prądu, (b) temperatury elektrolitu i gęstości prądowej, (c) temperatury elektrolitu i czas procesu

Na podstawie analizy wpływu gęstości prądu i czasu procesu na swobodną energię powierzchniową (rys. 46a) stwierdzono, iż wartości powyżej 40 mJ/m^2 zostały odnotowane w odniesieniu do warstw wytworzonych w procesie anodowania w czasie 30 minut dla wszystkich wartości gęstości prądowych. Należy również zauważyć, że najwyższe wartości

SEP (powyżej 46 mJ/m^2) zaobserwować można w odniesieniu do warstwy wytwarzanej w czasie 90 minut przy gęstości prądowej wynoszącej 3 A/dm^2 . Na wykresie przedstawiającym wpływ temperatury elektrolitu i gęstości prądu na SEP (rys. 46b), zauważyć można znaczny wzrost swobodnej energii powierzchniowej w środkowej części osi temperatury elektrolitu przy gęstości prądowej wynoszącej 2 A/dm^2 . SEP o najniższych wartościach ($<39 \text{ mJ/m}^2$) zaobserwowano dla warstw wytwarzanych przy gęstości prądu wynoszącej 3 A/dm^2 w temperaturze elektrolitu około 293 K . Na ostatnim wykresie przedstawiającym zależność SEP od temperatury elektrolitu i czasu procesu (rys. 46c), najwyższe wartości ($>44 \text{ mJ/m}^2$) zaobserwowano na początku i końcu osi czasu anodowania przy temperaturze elektrolitu wynoszącej 298 K . Najniższe wartości wystąpiły na końcu i początku osi temperatury elektrolitu w środkowej części osi czasu procesu.

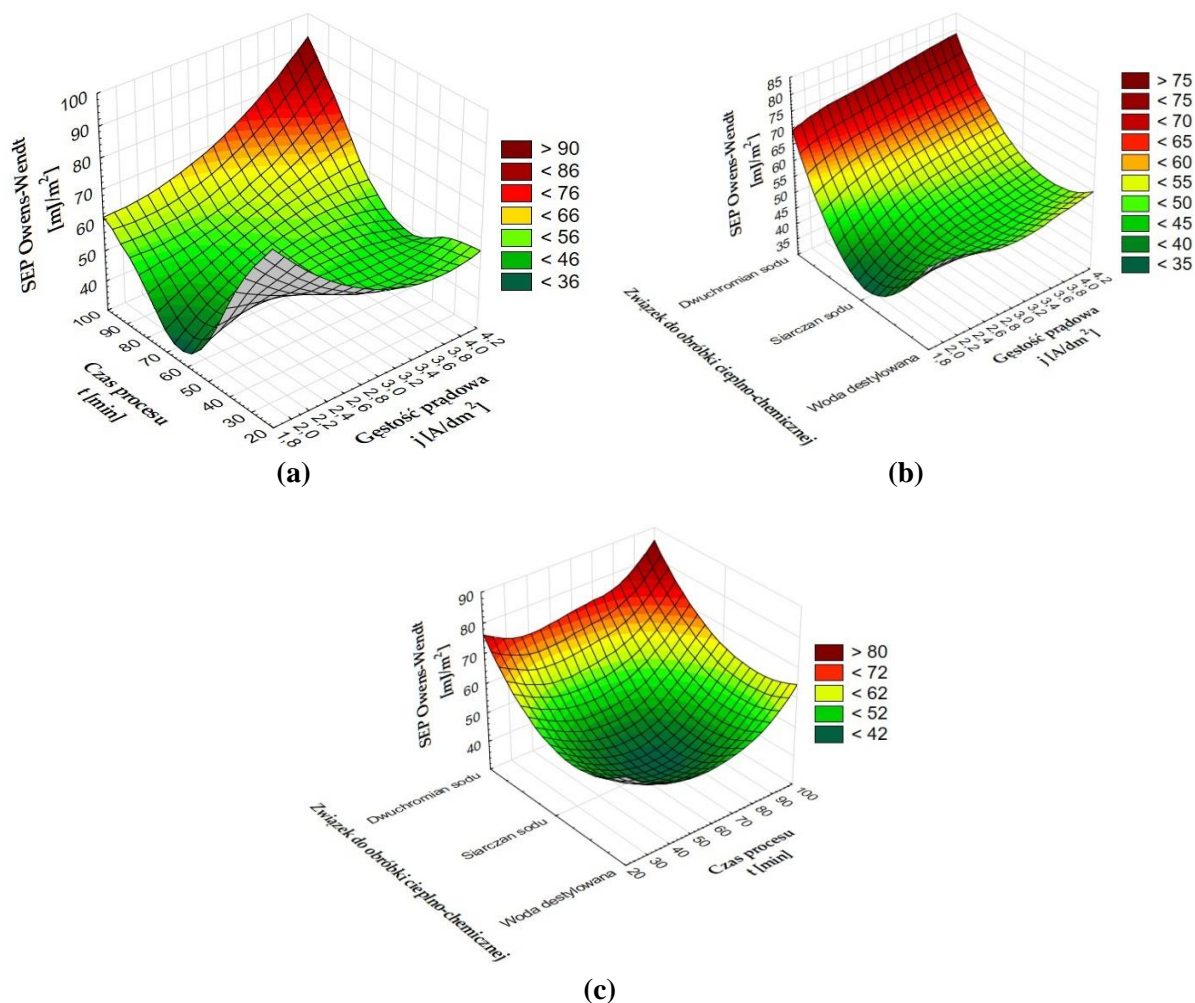
W tabeli 23 przedstawiono wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Obliczenia zostały przeprowadzone przy użyciu metody Owens-Wendta wykorzystując kąty zwilżania dla wody destylowanej i α -bromonaftalenu. Warstwy wykorzystane do pomiarów zostały wytworzone w procesie anodowania, a następnie poddane obróbce cieplno-chemicznej (tab. 8).

Tabela 23. Swobodna energia powierzchniowa warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania i obróbki cieplno-chemicznej dla wody destylowanej i α -bromonaftalenu

Próbka	SEP Owens-Wendt [mJ/m^2]
02A	56,60
02B	54,19
02C	71,73
02D	77,94
02E	34,98
02F	52,01
02G	48,91
02H	73,85
02I	48,92
02J	57,49
02K	40,06

Analizując wartości SEP dla próbek poddanych obróbce cieplno-chemicznej (tab. 22) wykazano najwyższą wartość swobodnej energii powierzchniowej dla próbki 02D. Warstwa po procesie anodowania została poddana obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu i charakteryzowała się najniższymi kątami zwilżania dla wody i gliceryny. Najniższa wartość swobodnej energii powierzchniowej obliczona została dla próbki 02E, charakteryzującej się najwyższym kątem zwilżania dla wody i jednym z najwyższych dla gliceryny.

Na rysunku 47 zestawiono wykresy 3D zależności wartości SEP od parametrów anodowania i związków stosowanych do obróbki cieplno-chemicznej.



Rys.47. Zależność SEP od: (a) czasu procesu i gęstości prądowej, (b) zastosowanych związków chemicznych do modyfikacji warstwy i gęstości prądu, (c) związków chemicznych stosowanych w modyfikacji warstw oraz czasu procesu

Analiza zależności SEP od czasu procesu i gęstości prądowej (rys. 47a) wykazała najwyższe wartości $>75 \text{ mJ/m}^2$ na przecięciu końca osi czasu (około 90 minuty) i końca osi gęstości prądowej (około 4 A/dm^2). Znaczący wzrost swobodnej energii powierzchniowej występuje również w miejscu przecięcia gęstości prądu około 2 A/dm^2 i około 30 minuty na osi czasu procesu. W wyniku analizy wpływu gęstości prądu oraz związku stosowanego do obróbki cieplno-chemicznej (rys. 47b) zauważono, że największy wpływ na wzrost SEP miało zastosowanie roztworu dwuchromianu sodowego w procesie modyfikacji warstw. Zastosowanie dwuchromianu sodu powoduje widoczny wzrost swobodnej energii powierzchniowej w całym zakresie gęstości prądu do wartości szczytowej $>76 \text{ mJ/m}^2$ dla gęstości prądu około 4 A/dm^2 . Zastosowanie roztworu siarczanu sodu do obróbki cieplno-chemicznej po anodowaniu warstwy przy gęstości prądu 2 A/dm^2 powoduje znaczny spadek wartości SEP. Ostatnimi zależnościami przedstawionymi na wykresie jest zależność swobodnej energii powierzchniowej od czasu procesu i związku użytego do obróbki cieplno-chemicznej (rys. 47c). Zastosowanie roztworu dwuchromianu sodowego podczas obróbki cieplno-chemicznej przyczynia do się wzrostu wartości SEP $>76 \text{ mJ/m}^2$ zmniejszając się wraz z upływem czasu procesu. Wartość SEP powyżej 56 mJ/m^2 występuje w odniesieniu do warstw poddanych obróbce cieplno-chemicznej w wodzie po anodowaniu w czasie około

90 minut. Z kolei znaczny spadek wartości swobodnej energii powierzchniowej 44 mJ/m^2 można zauważyć w środkowej części wykresu dla warstw anodowanych przez 60 minut i modyfikowanych z użyciem roztworu siarczuanu sodu.

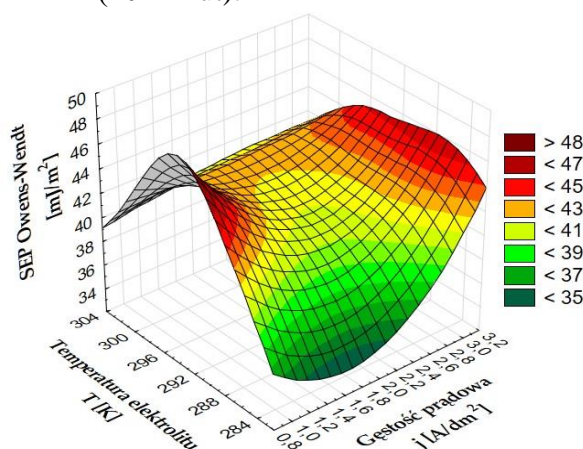
Tabela 24 zawiera wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) obliczone przy użyciu metody Owens-Wendta wykorzystującej kąty zwilżania dla wody destylowanej i α -bromonaftalenu. Warstwy zostały wytworzone w procesie anodowania według parametrów z tabeli 9 w stałym czasie wynoszącym 20 minut.

Tabela 24. Swobodna energia powierzchniowa warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania w czasie 20 minut dla gliceryny i diiodometanu

Próbka	SEP Owens-Wendt [mJ/m ²]
03A	36,68
03B	42,49
03C	39,75
03D	41,46
03E	48,31
03F	43,04
03G	35,61
03H	41,87
03I	40,48

Analizując wartości swobodnej energii powierzchniowej (tab. 24) dla warstw wytwarzanych w procesie anodowania w stałym czasie wynoszącym 20 minut, zaobserwowano najwyższą wartość SEP dla próbki 03E anodowanej przy gęstości prądu 1 A/dm^2 w temperaturze elektrolitu 293 K. Najniższa wartość została obliczona dla próbki 03G wytworzonej przy gęstości prądowej 2 A/dm^2 , w temperaturze elektrolitu 283 K. Próbką 03G charakteryzuje się najwyższym kątem zwilżania dla wody i jednym z najwyższych dla gliceryny.

Rysunek 48 przedstawia zależność SEP od temperatury elektrolitu i gęstości prądu przy stałym czasie anodowania (20 minut).



Rys.48. Zależność SEP od temperatury elektrolitu i gęstości prądu

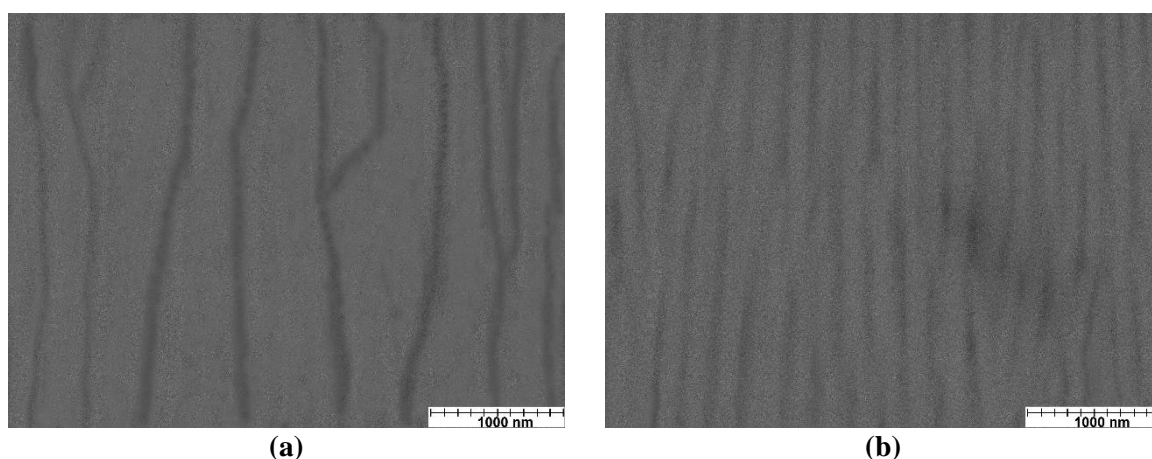
Na podstawie analizy wpływu temperatury elektrolitu i gęstości prądowej na swobodną energię powierzchniową (rys. 48) stwierdzono, iż wysokie wartości (powyżej 43 mJ/m^2) zostały odnotowane dla warstw wytworzonych w wyniku anodowania przy gęstości prądowej około 3 A/dm^2 , dla temperatur elektrolitu w zakresie 282-300 K. Najwyższa wartość osiągnięta została dla najniższych wartości prądowych (około 1 A/dm^2) i temperatury elektrolitu około 298 K. Najniższe wartości $\text{SEP} < 39 \text{ mJ/m}^2$ występują przy środkowych wartościach gęstości prądowej i niskich temperaturach elektrolitu.

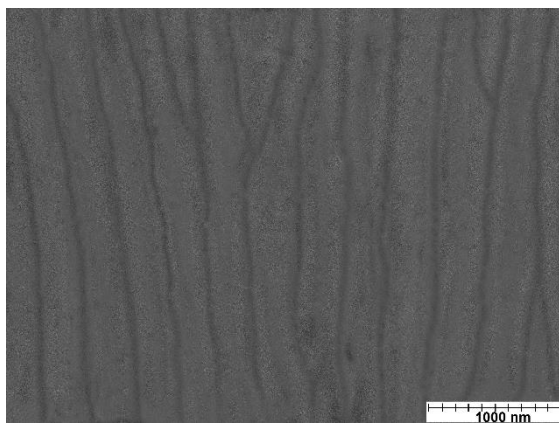
Biorąc pod uwagę wszystkie warstwy wytworzone podczas badań (tab. 7-9) można stwierdzić, iż kąty zwilżania wykazują odwrotną proporcjonalność do wartości swobodnej energii powierzchniowej. Najwyższe wartości SEP zostały wyznaczone dla warstw poddanych po anodowaniu obróbce cieplno-chemicznej w dwuchromianie sodowym (próbki 02C, 02D, 02H). Warstwy charakteryzowały się bardzo wysoką zwilżalnością powierzchni (hydrofilowość). Najniższe wartości SEP zostały wyliczone dla próbek 03A oraz 03G, wytworzonych w temperaturze elektrolitu 283 K, przy stałym czasie procesu 20 minut. Obydwie warstwy charakteryzują się właściwościami hydrofobowymi. Kolejną próbką charakteryzującą się również bardzo niską wartością SEP jest próbka 02E, poddana obróbce cieplno-chemicznej w roztworze siarczanu sodu. Próbka również posiada właściwości zbliżone do warstw hydrofobowych.

7.5. Nanostruktura oraz badania EDS i XRD

Do obserwacji nanostruktury warstw Al_2O_3 wybrano warstwy charakteryzujące się odmiennymi właściwościami. Mikrofotografie warstw wytworzonych bez obróbki cieplno-chemicznej wykonane zostały ze zglądów metalograficznych przy powiększeniu 30,000x w celu obserwacji nanowłókien. Z kolei obrazy przekrojów warstw poddanych obróbce cieplno-chemicznej przygotowane zostały z przełamów przy powiększeniu 10,000x.

Mikrofotografie nanostruktury warstw Al_2O_3 wytworzonych przy parametrach z tabeli 7, o największych różnicach kątów zwilżania oraz swobodnej energii powierzchniowej przedstawiono na rysunku 49.



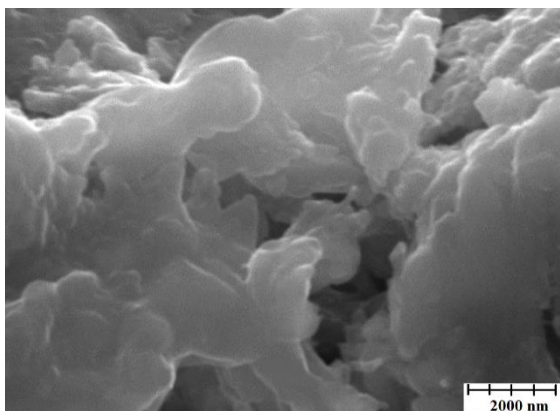


(c)

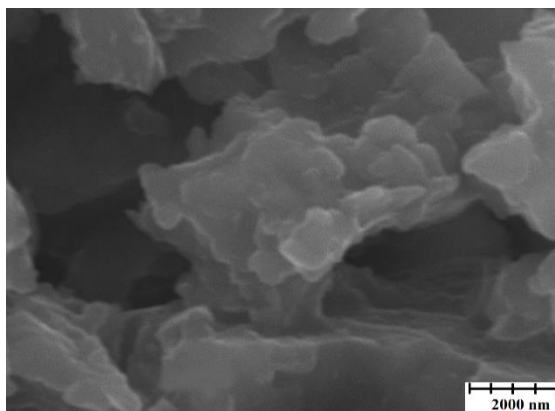
Rys.49. Mikrofotografie nanostruktury (SEM) warstw Al_2O_3 : (a) próbka 01D, (b) próbka 01H, (c) próbka 01J

Zdjęcia SEM przedstawiają znaczną różnicę w budowie nanostruktury warstw zależną od warunków anodowania. Największą średnicą nanowłókien przy najmniejszej ich ilości charakteryzuje się próbka 01D, wytworzona w procesie anodowania przy gęstości prądu wynoszącym 4 A/dm^2 , w czasie 90 minut, w elektrolicie o temperaturze 303 K. Próbka 01D charakteryzuje się największą grubością warstwy oraz największym kątem zwilżania mierzonym zarówno dla wody jak i gliceryny biorąc pod uwagę warstwy wytworzone na podstawie tabeli 7.

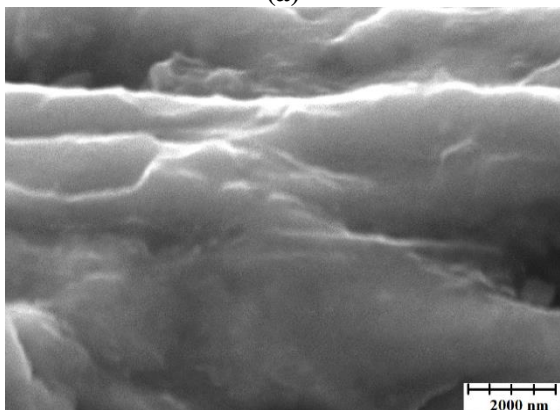
Na rysunku 50 przedstawiono mikrofotografie przekrojów warstw tlenkowych poddanych obróbce cieplno-chemicznej w roztworach dwuchromianu sodu i siarczanu sodu.



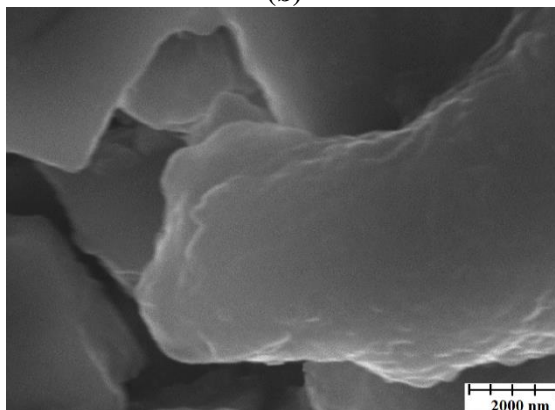
(a)



(b)



(c)

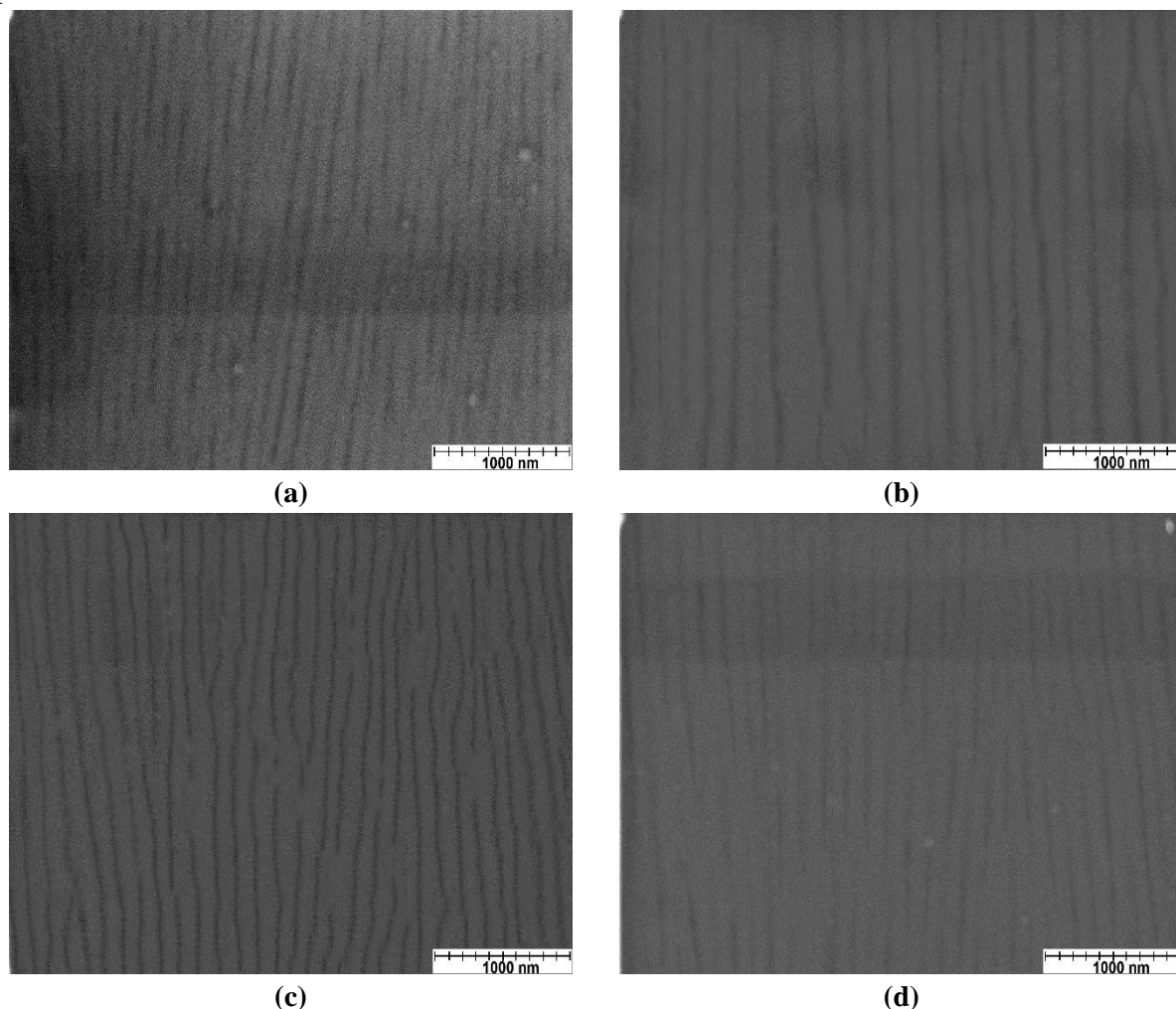


(d)

Rys.50. Mikrofotografie przekrojów warstw tlenkowych: (a) próbka 02H, (b) próbka 02D, (c) próbka 02E, (d) próbka 02K

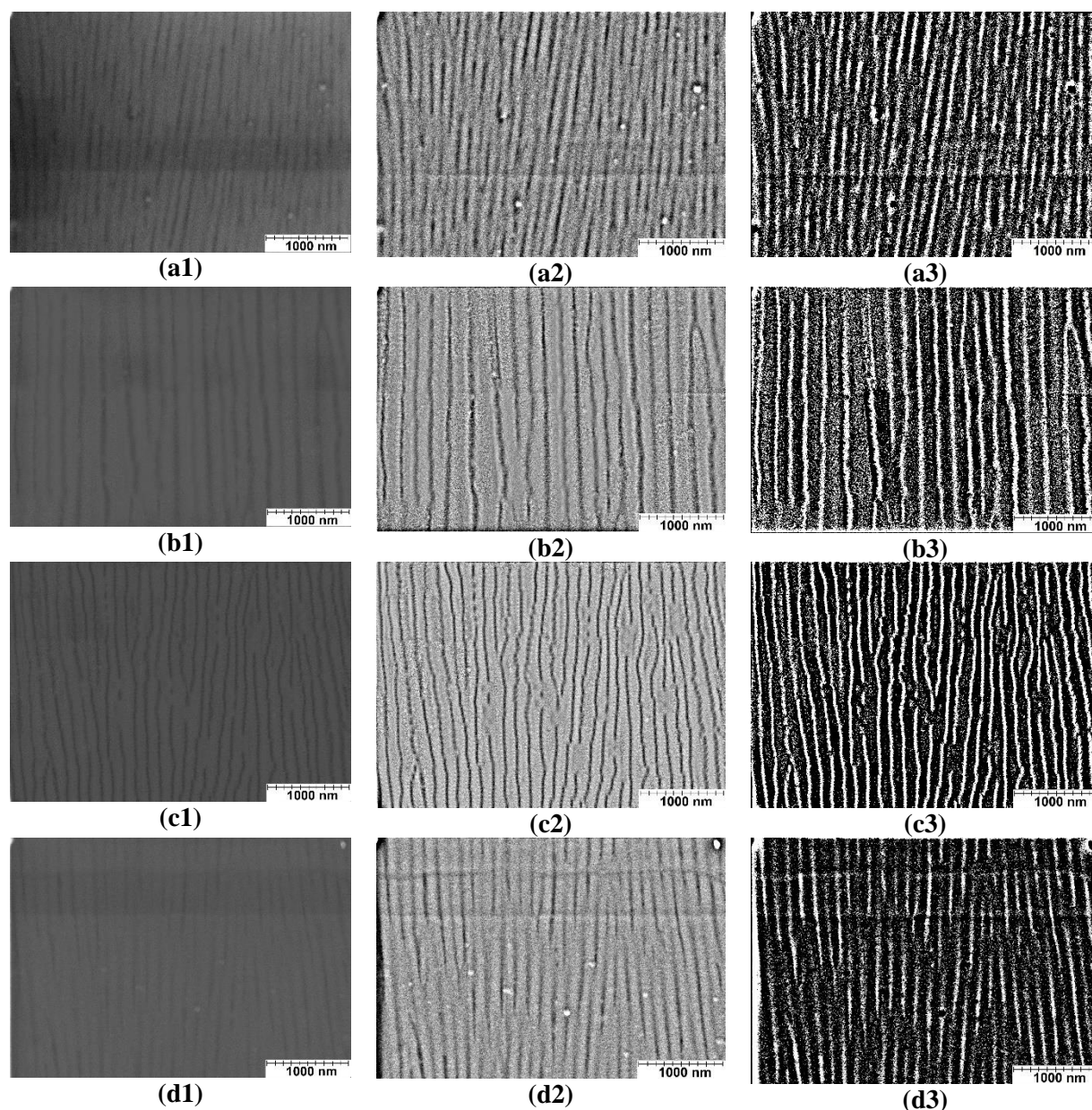
Zastosowanie obróbki cieplno-chemicznej spowodowało całkowite przykrycie nanowłókien wydzieleniami związków zastosowanych w obróbce.

Rysunek 51 przedstawia wybrane obrazy nanostruktury warstw Al_2O_3 wytworzonych na podstawie parametrów z tabeli 9, o największych różnicach w grubości i stosunku parametrów f_1/f_2 . Warstwy charakteryzują się również znacznymi różnicami w zwilżalności powierzchni.



Rys.51. Mikrofotografie SEM (przekroje) nanostruktury warstw: (a) próbka 03A, (b) próbka 03B, (c) próbka 03C, (d) próbka 03E

Wpływ warunków wytwarzania warstw Al_2O_3 na ich nanostrukturę oceniono na podstawie pomiarów liczby i grubości włókien warstwy. Aby tego dokonać, każda z mikrofotografii została poddana analizie obrazu, umożliwiającej zarówno wyostrenie jak i wizualizację nanowłókien. Pierwsza zastosowana procedura to funkcja smooth (pierwsza kolumna), która w sposób znaczny zmniejszyła ilość szumu. Następnie zastosowano funkcję bandpassfilter (druga kolumna), filtrującą obraz w sposób pasmowy. Ostatnią użytą funkcją był threshold z zaznaczoną funkcją ciemnego tła (trzecia kolumna), dzięki czemu obraz został przekształcony w biało-czarny, przy czym włókna są koloru czarnego. Mikrofotografie warstw Al_2O_3 po zastosowaniu odpowiednich procedur zaprezentowano na rysunku 52.



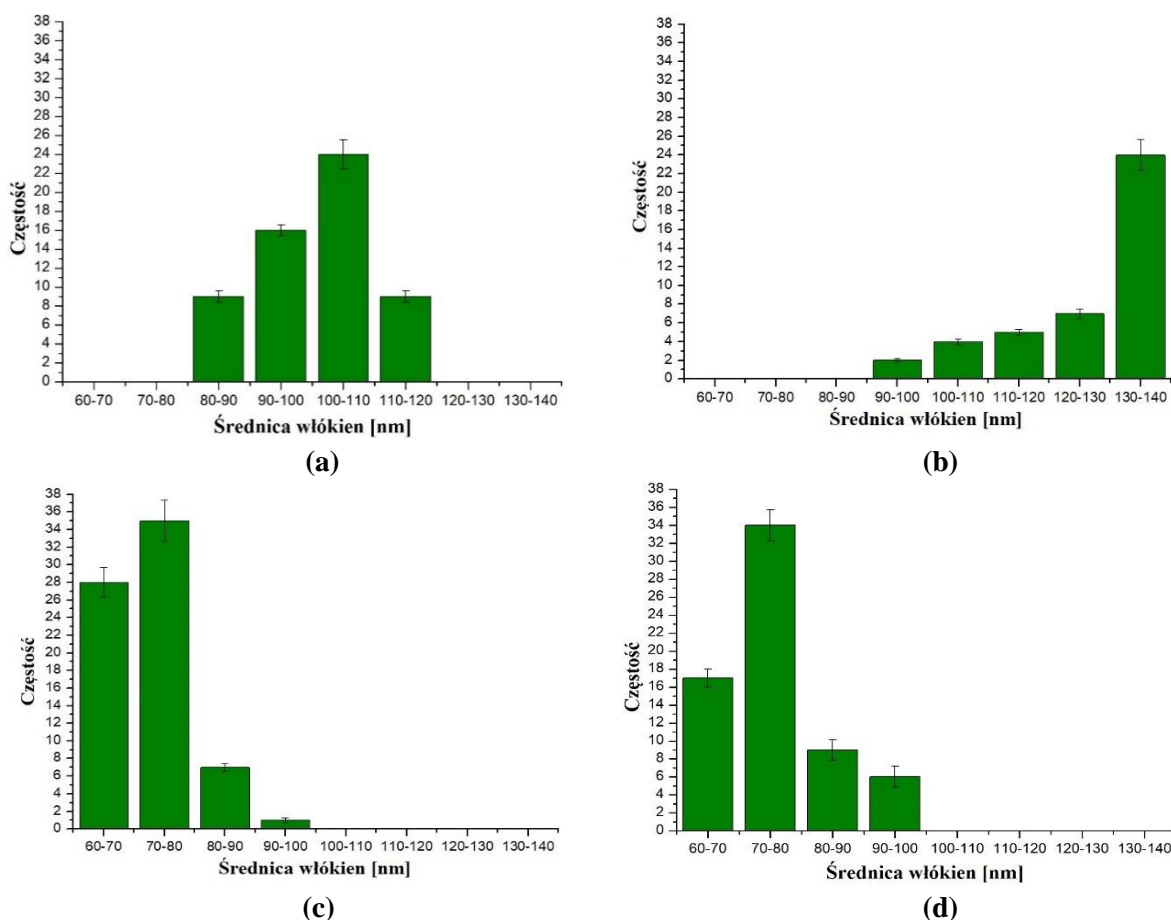
Rys.52. Mikrofotografie SEM (przekroje) nanostruktury warstw: (a) próbka 03A, (b) próbka 03B, (c) próbka 03C, (d) próbka 03E, 1 - obraz z funkcją smooth, 2 - obraz z funkcją bandpassfilter, 3 - obraz z funkcją threshold z wybraną opcją ciemnego tła

Na podstawie analizy obrazu dokonane zostały obliczenia wartości średnic włókien oraz liczby włókien warstwy tlenkowej na długości 1×10^3 nm z użyciem oprogramowania ImageJ 1.50. Wartości zostały przedstawione w tabeli 25.

Tabela 25. Średnie wartości średnic i liczby włókien warstwy tlenkowej

Próbka	Ilość włókien /nm $\times 10^3$	Odchylenie	Średnia średnica włókna [nm]	Odchylenie [nm]
03A	5,1	0,52	92,52	6,48
03B	4,18	0,11	127,27	11,57
03C	7,27	0,23	72,29	7,26
03E	6,6	0,61	75,99	7,70

Dane analizy obrazu posłużyły do wykonania histogramów (rys. 53) częstości występowania nanowłókien o odpowiednich średnicach w poszczególnych warstwach.



Rys.53. Histogramy występowania nanowłókien i ich średnice: (a) próbka 03A, (b) próbka 03B, (c) próbka 03C, (d) próbka 03E

Komputerowa analiza mikrofotografii przekrojów warstw wykazała kilka istotnych zależności pomiędzy parametrami wytwarzania, a liczbą i średnicą włókien. W próbkach wytwarzanych w stałej gęstości prądowej 1 A/dm^2 wzrost temperatury elektrolitu powoduje wzrost liczby nanowłókien przy jednoczesnym zmniejszeniu ich średnicy (próbki 03A, 03E, 03C). Z kolei przy stałej temperaturze elektrolitu 283 K wzrost gęstości prądowej powoduje zmniejszenie liczby nanowłókien przy jednoczesnym wzroście ich średnicy (próbki 03A i 03B). Inną istotną zależnością jest liniowa zależność między średnią średnicą nanowłókien warstw Al_2O_3 i grubością tych warstw (wzrost grubości warstw powoduje zmniejszenie liczby włókien oraz wzrost ich średnicy). Warstwy wytwarzane przy przeciwnych wartościach parametrów (próbki 03B i 03C) o największych i najmniejszych grubościach charakteryzują się również największą i najmniejszą liczbą nanowłókien.

Dla wybranych warstw tlenkowych (o największych różnicach we właściwościach) wytwarzanych na podstawie tabeli 7, 8 i 9 została dokonana analiza składu chemicznego z ich powierzchni.

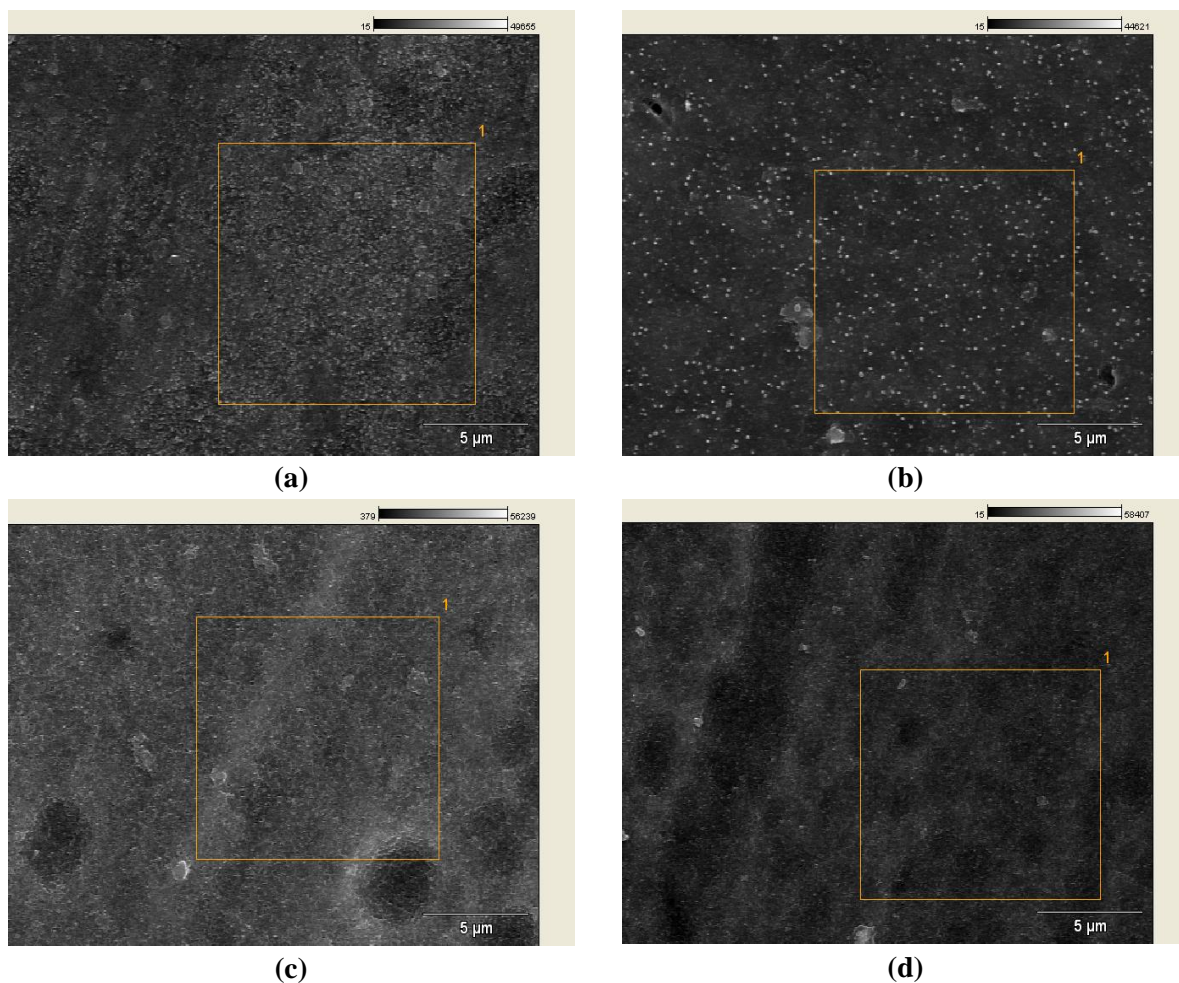
W tabeli 26 zestawiono skład chemiczny powierzchni wybranych warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania według planu Hartley'a (tab. 7) dla trzech zmiennych bez procesu obróbki cieplno-chemicznej.

Tabela 26. Analiza składu chemicznego powierzchni warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania

Próbka	Zawartość atomowa (Al) [%]	Zawartość atomowa (O) [%]
01A	56,30	43,09
01D	54,52	43,94
01G	55,95	43,33

Wybrane do analizy próbki charakteryzują się znacznymi różnicami w wartościach SEP oraz kąta zwilżania. Zawartości atomowe zarówno dla aluminium jak i dla tlenu w wybranych warstwach są do siebie bardzo zbliżone. Widoczny jest wzrost zawartości aluminium dla próbek o mniejszej grubości warstw Al_2O_3 . Wyższą zawartość aluminium wytłumaczyć można mniejszymi odległościami powierzchni warstw od ich podłoża. Obliczenia stechiometryczne składu chemicznego tlenku aluminium są bardzo zbliżone do wartości zestawionych w tabeli.

Na rysunku 54 przedstawiono mikrofotografie SEM powierzchni próbek: 02H, 02D, 02E, 02K wraz z zaznaczonym polem z którego wykonywano analizy składu chemicznego.



Rys.54. Mikrofotografie SEM powierzchni warstw z zaznaczonym polem analizy chemicznej: (a) próbka 02H, (b) próbka 02D, (c) próbka 02E, (d) próbka 02K

W tabeli 27 przedstawiono skład chemiczny warstw wytworzonych w procesie anodowania stałoprądowego, a następnie poddanych obróbce cieplno-chemicznej z użyciem roztworu dwuchromianu sodu. W tabeli 28 zestawiono skład chemiczny dwóch warstw tlenkowych anodowanych oraz poddanych obróbce cieplno-chemicznej w roztworze siarczany sodu. Zestawione próbki cechują się najniższymi (02E, 02K) oraz najwyższymi (02H, 02D) wartościami SEP, wśród warstw poddanych obróbce.

Tabela 27. Analiza składu chemicznego powierzchni warstw Al_2O_3 po obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu

Próbka	Zawartość atomowa (Al) [%]	Zawartość atomowa (O) [%]	Zawartość atomowa (Na) [%]	Zawartość atomowa (Cr) [%]
02H	36,89	45,47	15,99	1,65
02D	28,90	51,75	18,15	1,21

Tabela 28. Analiza składu chemicznego powierzchni warstw Al_2O_3 po obróbce cieplno-chemicznej roztworze siarczany sodu

Próbka	Zawartość atomowa (Al) [%]	Zawartość atomowa (O) [%]	Zawartość atomowa (S) [%]	Zawartość atomowa (Na) [%]
02E	57,69	40,14	1,55	0,62
02K	55,35	42,22	1,67	0,76

Skład chemiczny powierzchni próbek 02H i 02D cechuje się znacznie mniejszą zawartością aluminium (w stosunku do próbek bez modyfikacji). Zastosowanie obróbki cieplno-chemicznej przy użyciu dwuchromianu sodu przyczyniło się do zabudowania na powierzchni warstwy 16 i 18% związków sodu oraz 1,65 i 1,21% związków chromu. Modyfikacja powierzchni próbek 02E i 02K z użyciem siarczany sodu spowodowała zmniejszenie zawartości tlenu przy jednoczesnym zwiększeniu zawartości siarki (1,55 i 1,67%) oraz zabudowaniu niewielkich ilości związków sodu (0,62 i 0,76%)

Tabela 29 przedstawia skład chemiczny powierzchni wybranych warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania według planu całkowitego (tab. 9) dla dwóch zmiennych w stałym czasie procesu.

Tabela 29. Analiza składu chemicznego powierzchni warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania, w czasie 20 minut

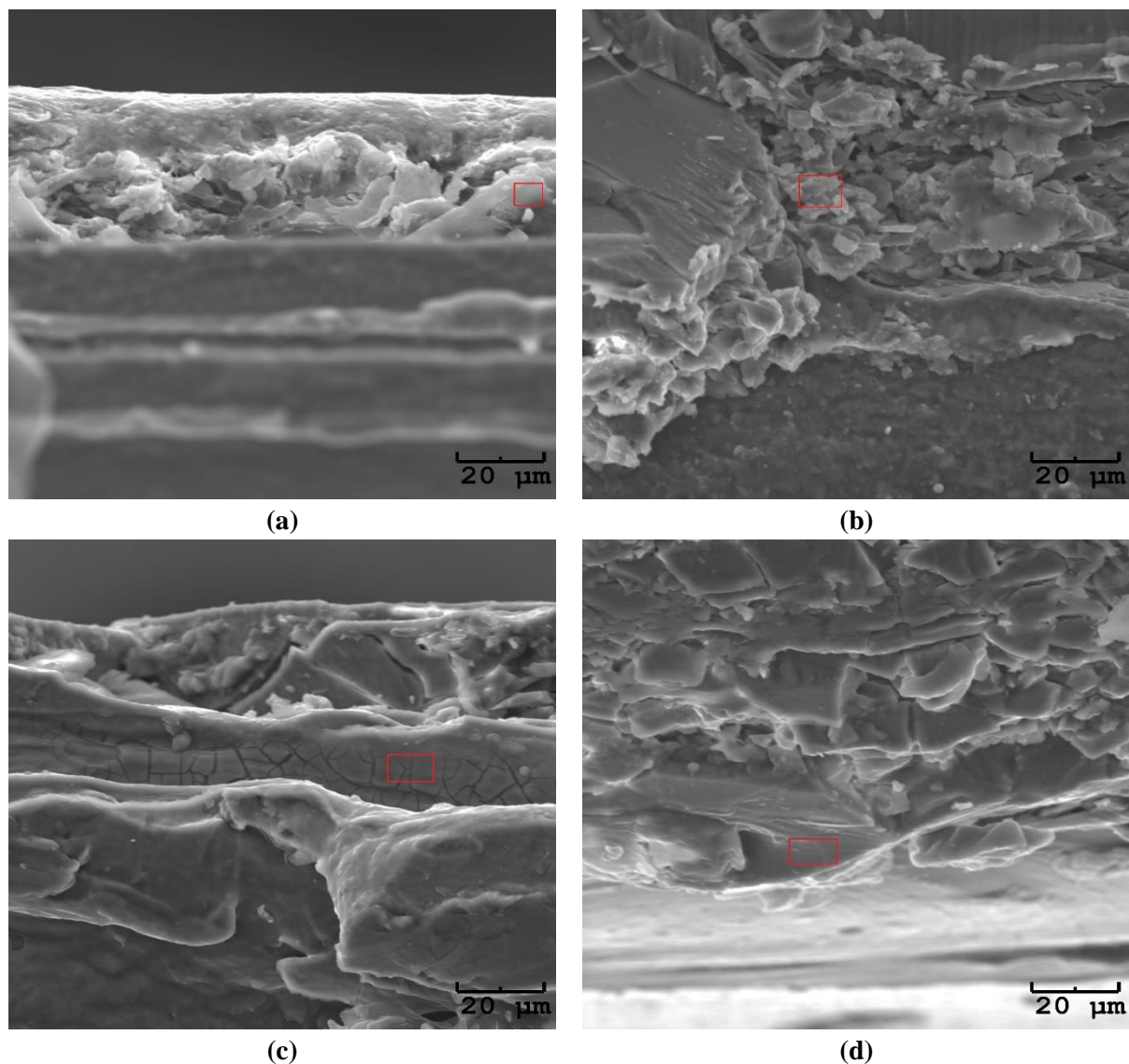
Próbka	Zawartość atomowa (Al) [%]	Zawartość atomowa (O) [%]
03A	72,66	26,88
03B	63,21	36,27
03C	73,18	26,44

Wybrane warstwy cechują się znacznymi różnicami w grubości, właściwościach sklerometrycznych i energetycznych. Zauważyć można wzrost zawartości atomowej aluminium przy jednoczesnym zmniejszeniu zawartości tlenu wraz ze zmniejszeniem

grubości warstw. Zależność należy przypisać mniejszym odległościom powierzchni warstwy tlenkowej od podłoża będącego stopem aluminium.

Analiza EDS została również przeprowadzona dla przekrojów warstw tlenkowych. Badania składu chemicznego przeprowadzone dla warstw Al_2O_3 bez modyfikacji są bardzo zbliżone do EDS powierzchni, różnice wynikają jedynie z odległości punktu pomiarowego od podłoża.

Na rysunku 55 przedstawiono mikrofotografie SEM przekrojów (przełamy) dla próbek: 02H, 02D, 02E, 02K wraz z zaznaczonym polem wykorzystanym do analizy składu chemicznego.



Rys.55. Mikrofotografie SEM przekrojów z zaznaczonym polem analizy chemicznej: (a) próbka 02H, (b) próbka 02D, (c) próbka 02E, (d) próbka 02K

W tabeli 31 przedstawiono skład chemiczny przekrojów warstw wytworzonych w procesie anodowania stałoprądowego i poddanych obróbce cieplno-chemicznej z użyciem dwuchromianu sodu. W tabeli 32 zestawiono skład chemiczny przekrojów warstw tlenkowych anodowanych oraz poddanych obróbce cieplno-chemicznej w roztworze

siarczany sodu. Zestawione próbki cechują się najniższymi (02E, 02K) oraz najwyższymi (02H, 02D) wartościami SEP, wśród warstw poddanych obróbce.

Tabela 31. Analiza składu chemicznego przekrojów warstw Al_2O_3 po obróbce cieplno-chemicznej roztworem dwuchromianu sodu

Próbka	Zawartość atomowa (Al) [%]	Zawartość atomowa (O) [%]	Zawartość atomowa (Na) [%]	Zawartość atomowa (Cr) [%]
02H	8,68	72,69	5,61	0,86
02D	29,80	53,88	8,17	1,26

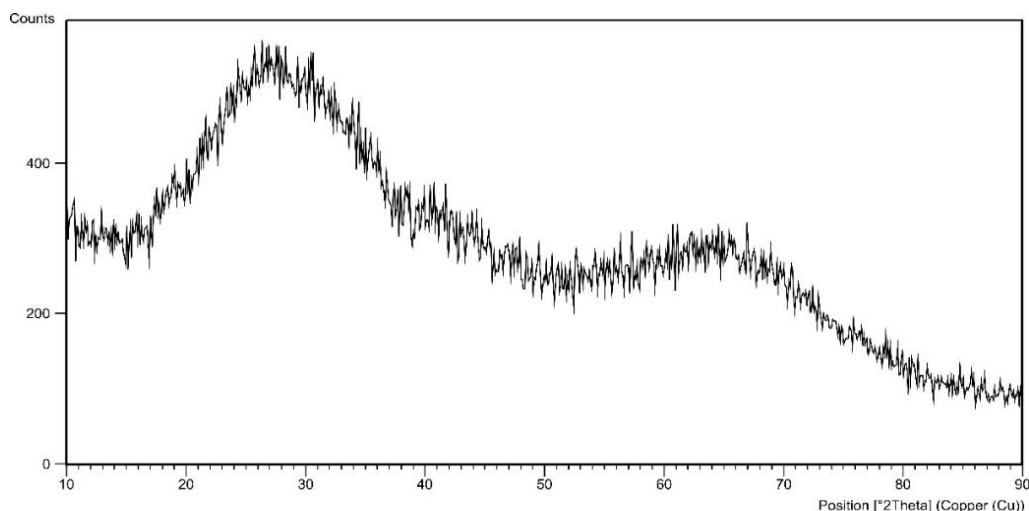
Tabela 32. Analiza składu chemicznego przekrojów warstw Al_2O_3 po obróbce cieplno-chemicznej w roztworze siarczany sodu

Próbka	Zawartość atomowa (Al) [%]	Zawartość atomowa (O) [%]	Zawartość atomowa (S) [%]	Zawartość atomowa (Na) [%]
02E	77,15	22,37	0,36	0,18
02K	73,49	25,09	1,19	0,24

Skład chemiczny przekrojów warstwy Al_2O_3 próbek 02H i 02D cechuje się zawartością aluminium 8,68 - 29,80%, tlenu 53,88 - 72,69%, sodu 5,61 - 8,17% oraz chromu 0,86 - 1,26%. Zastosowanie modyfikacji dwuchromianem sodu przyczyniło się do zabudowania atomów sodu i chromu w strukturze warstwy tlenkowej. W przekrojach próbek 02E i 02K poddanych modyfikacji w siarczanie sodu zabudowały się niewielkie ilości związków siarki oraz sodu, dodatkowo można zauważyć dużą zawartość atomów aluminium, przy stosunkowo niewielkiej zawartości tlenu. Znaczne różnice w składzie można przypisać przede wszystkim różnym miejscom wykonywania analizy w warstwie oraz różnicom w grubościach warstwy tlenkowej.

Przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) została wykonana seria pomiarów dla wybranych próbek charakteryzujących się różnymi parametrami wytwarzania. Zastosowano siedem kątów padania wiązki rentgenowskiej, z czego wybrano jeden kąt ($0,5^\circ$) zwizualizowany na rentgenogramach.

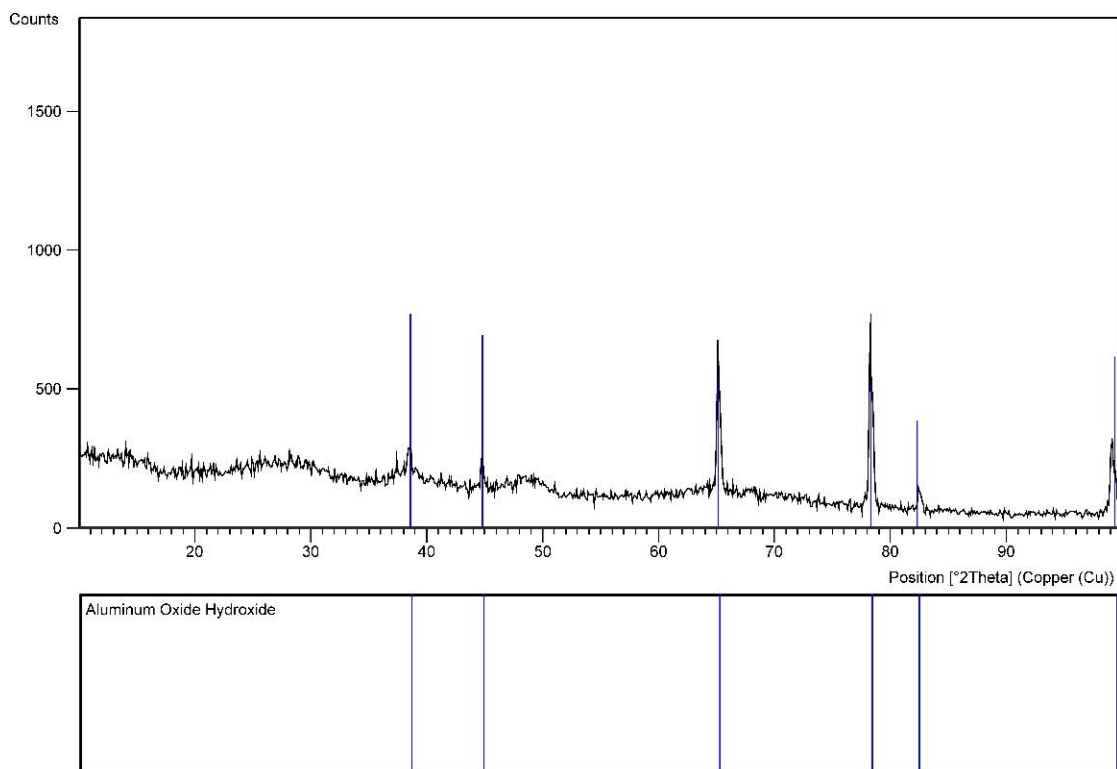
Rysunek 56 przedstawia rentgenogram dla próbki 01D wytwarzanej podczas anodowania przy gęstości prądu 4 A/dm^2 , w 303 K, przez 90 minut. Próbka może być traktowana jako warstwa referencyjna ponieważ nie była ona poddana żadnej modyfikacji po procesie anodowania.



Rys. 56. Rentgenogram próbki 01D bez modyfikacji

Rentgenogram dla próbki 01D charakteryzuje się brakiem wyraźnych refleksów oraz obecnością tzw. amorficznego „halo”. W związku z czym warstwa 01D może być traktowana jako powierzchnia amorficzna.

Na rysunku 57 przedstawiono rentgenogram dla próbki 02G wytwarzanej przy 3 A/dm^2 , w temperaturze 298 K, przez 60 minut, która została poddana obróbce cieplno-chemicznej w wodzie destylowanej.

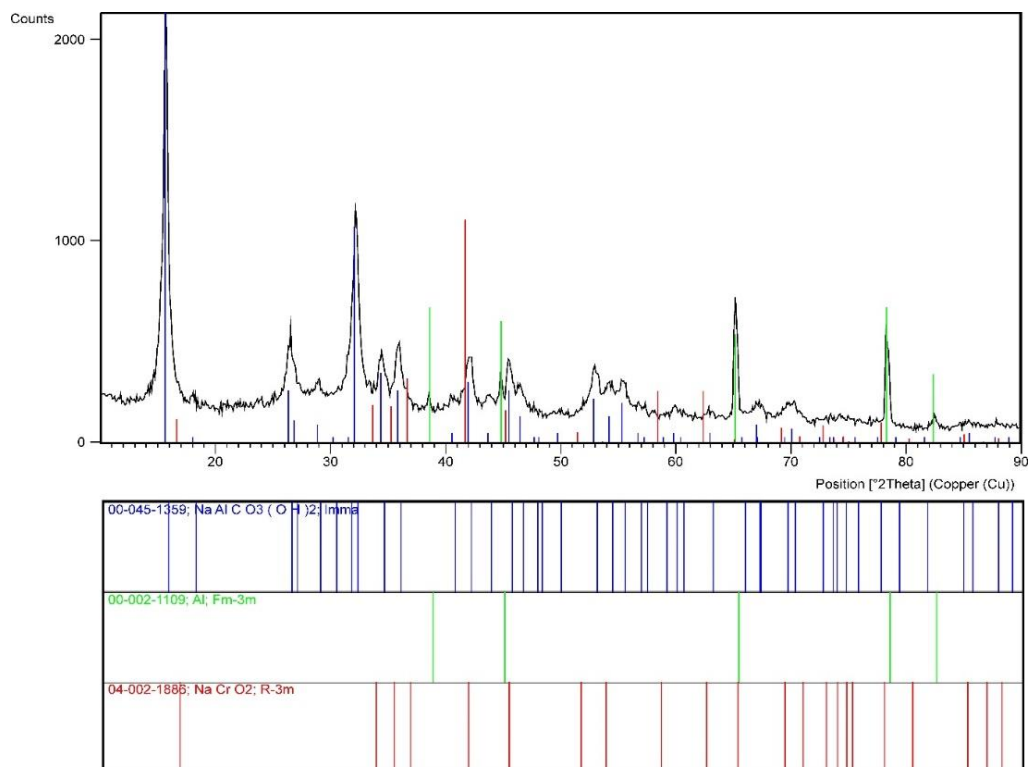


Rys.57. Rentgenogram próbki 02G poddanej obróbce cieplno-chemicznej w wodzie destylowanej

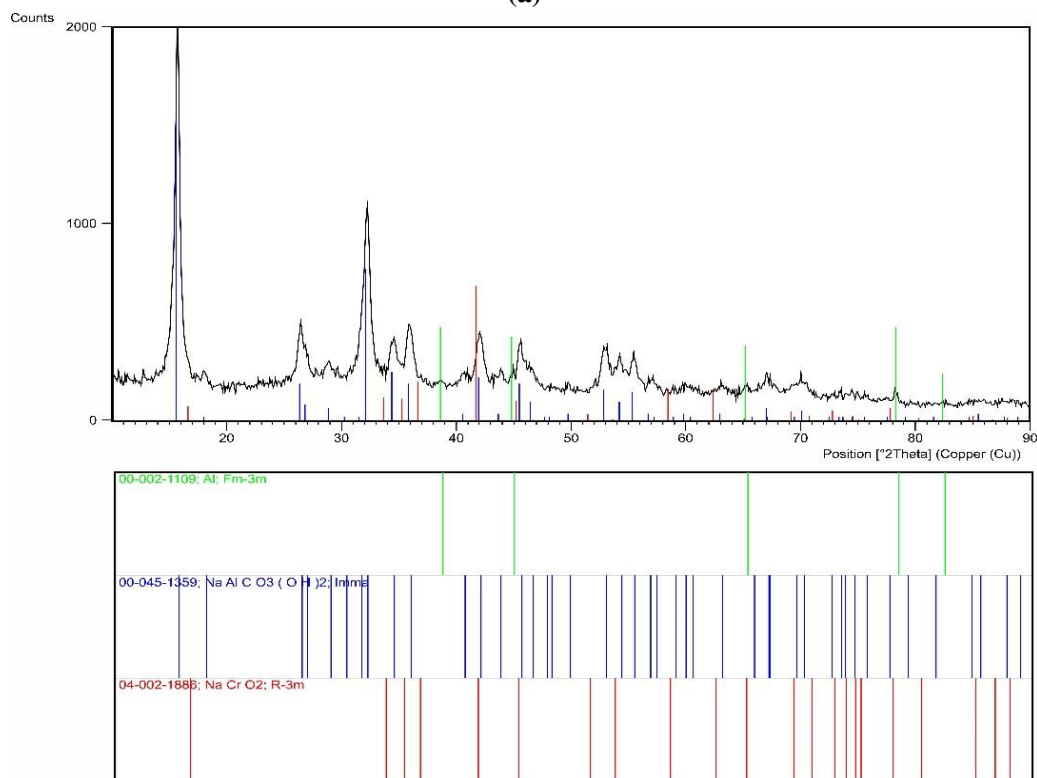
Próbka 02G charakteryzuje się dosyć silnymi refleksami pochodzącymi od wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ z intensywnością powyżej 500 zbliżającą się do 800 dla wybranych refleksów.

Rysunek 58 przedstawia rentgenogramy wykonane dla warstw tlenkowych poddanych

obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu (próbka 02D i 02H). Próbki wytworzono odpowiednio przy 4 A/dm^2 i 90 minutach oraz 3 A/dm^2 i 60 minutach, temperatura elektrolitu wynosiła 298K.



(a)

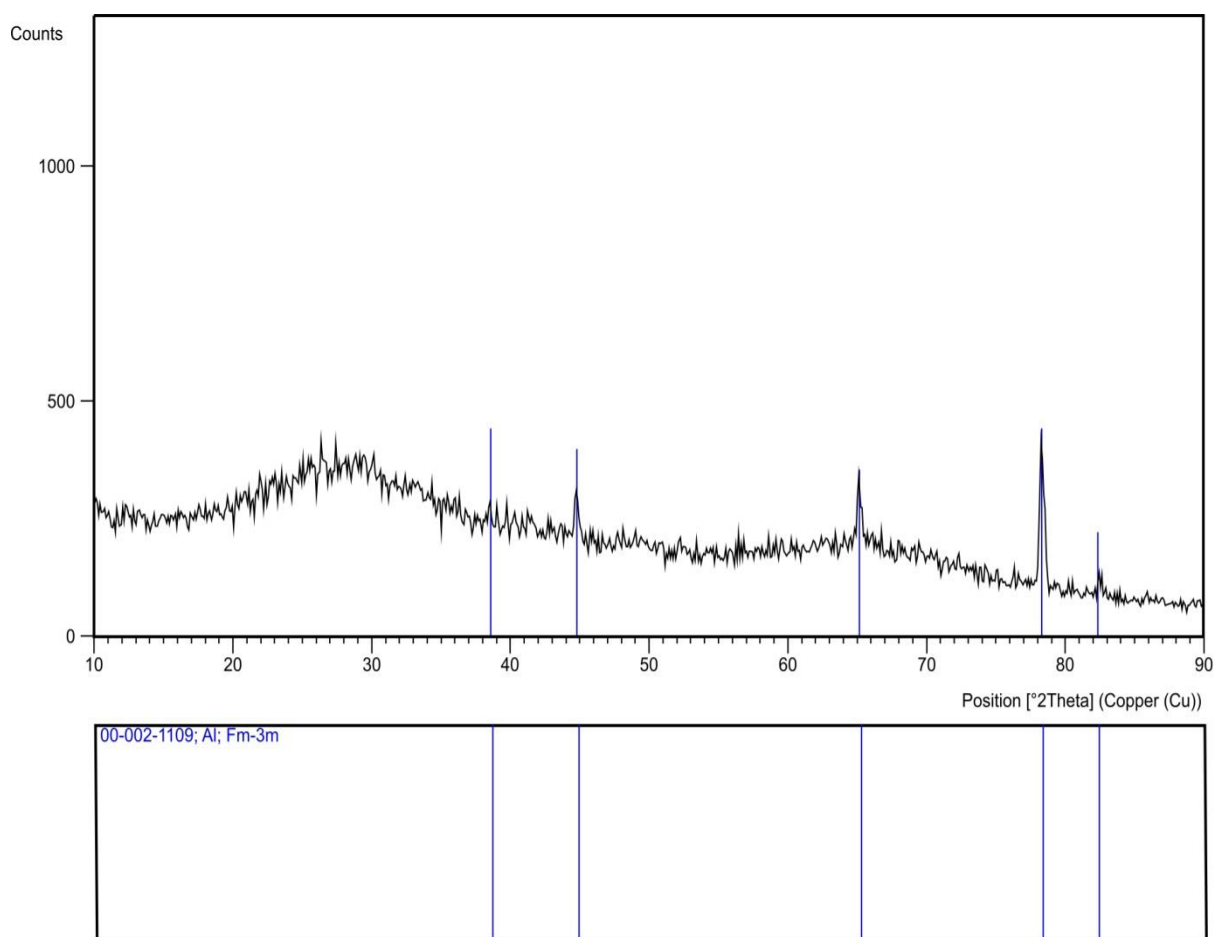


(b)

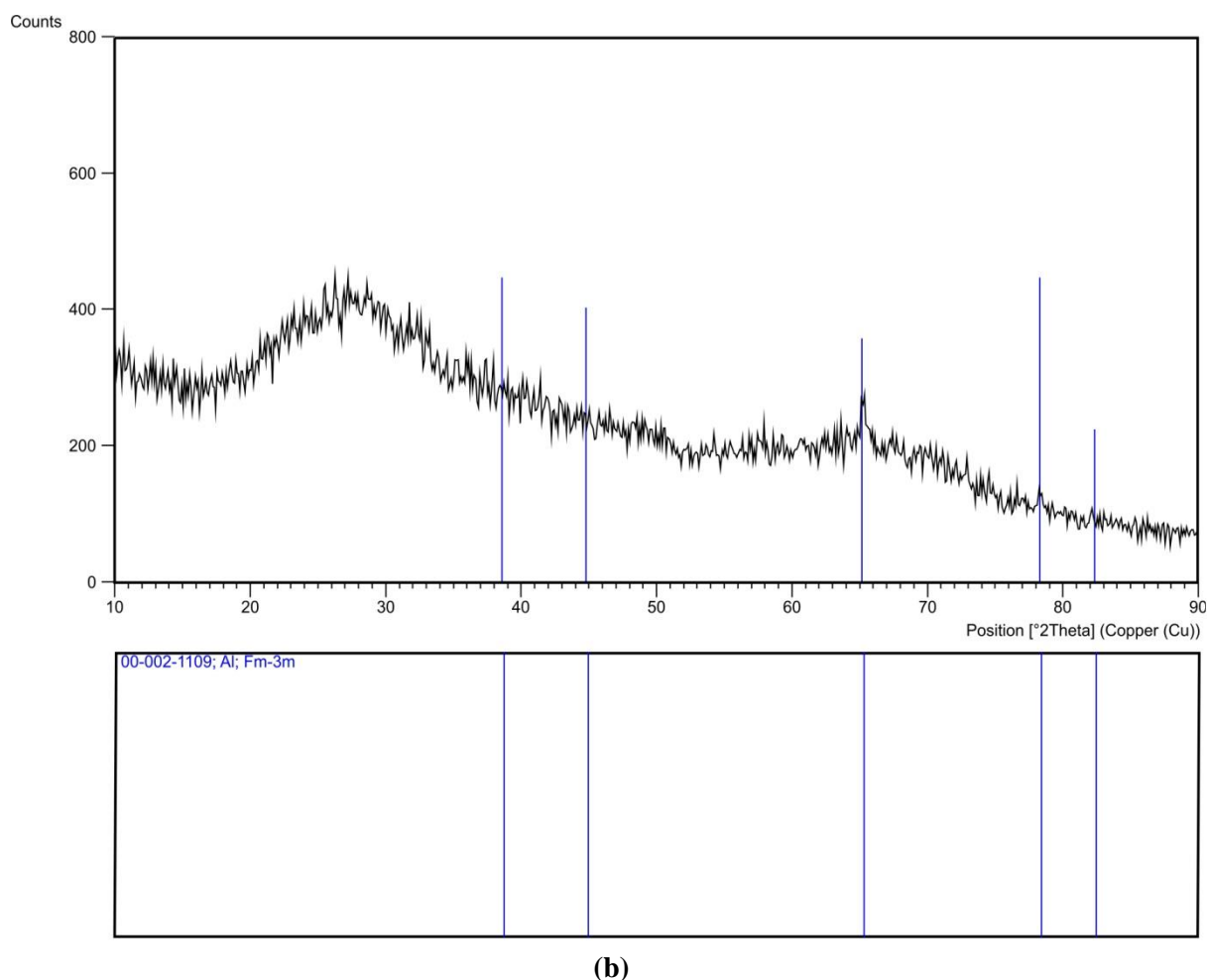
Rys.58. Rentgenogram warstw Al_2O_3 podanych obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu: (a) próbka 02H, (b) próbka 02D

Warstwy Al_2O_3 poddane obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu charakteryzują się bardzo silnymi refleksami od węglanu sodowo-dihydroksyglinowego ($\text{AlCH}_2\text{NaO}_5$) w intensywności dochodzącej do ponad 2000 dla wybranych refleksów. Jest to związek powstający podczas rekryształizacji hydrotermalnej Al_2O_3 . Zauważyć można również silne refleksy (powyżej 1000 intensywności) od tlenku chromu sodu (NaCrO_2), będącym związkiem z grupy tlenków chromu powszechnie używanych w węzłach tribologicznych podczas tarcia suchego, jako materiały smarowe. Tlenki chromu są materiałami ceramicznymi o wiązaniach jonowych. Widoczne są również refleksy aluminium, spowodowane jest to wnikiem promieni rentgenowskich w próbkę i generowanie obrazu z podłoża. Warstwy Al_2O_3 poddane obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu mogą być traktowane jako powierzchnie krystaliczne.

Na rysunku 59 przedstawiono rentgenogramy dla próbek (02E, 02K) poddanych po anodowaniu obróbce cieplno-chemicznej w roztworze siarczanu sodu. Warstwy wytworzono kolejno przy 2 A/dm^2 , w 60 minutach oraz 3 A/dm^2 w 60 minutach, w temperaturze elektrolitu 298 K.



(a)



Rys.59. Rentgenogram warstw Al_2O_3 podanych obróbce cieplno-chemicznej w roztworze siarczanu sodu: (a) próbka 02E, (b) próbka 02K

Próbki 02E oraz 02K nie posiadają refleksów wskazujących na wytworzenie się dodatkowej subwarstwy podczas obróbki cieplno-chemicznej w roztworze siarczanu sodu. Jedynymi zaobserwowanymi refleksami są refleksy od aluminium, które pojawiły się ze względu na penetrację podłoża warstwy przez wiązkę rentgenowską. Wytworzone warstwy posiadają powierzchnię amorficzną.

Przeprowadzone badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) pozwoliły na określenie wpływu obróbki cieplno-chemicznej na skład fazowy warstwy Al_2O_3 . Próbką, która nie została poddana obróbce po anodowaniu (01D) wykazuje właściwości typowej powierzchni amorficznej, co jest zgodne z wcześniejszymi badaniami naukowców [175]. Badania przeprowadzone na próbce poddanej obróbce cieplno-chemicznej w wodzie destylowanej (02B) wykazały pojawienie się refleksów od wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ w składzie fazowym warstwy Al_2O_3 . Analiza wykonana dla próbek poddanych obróbce w roztworze dwuchromianu sodu (02H, 02D) wykazała pojawienie się w składzie fazowym warstwy zarówno węglanu sodowo-dihydroksyglinowego ($\text{AlCH}_2\text{NaO}_5$) oraz tlenku chromu sodu (NaCrO_2), będącego pochodnym tlenków chromu wykorzystywanych w węzłach tarcia, ze względu na dobre właściwości tribologiczne [176]. Próbki te charakteryzują się powierzchnią krystaliczną. Warstwy Al_2O_3 , dla których zastosowano obróbkę cieplno-chemiczną

w roztworze siarczanu sodu (02E, 02K) charakteryzują się typowo amorficzną powierzchnią, z refleksami na rentgenogramie jedynie od podłoża.

7.6. Badania tribologiczne i stereometryczne

W celu określenia współczynnika tarcia μ warstw Al_2O_3 bez obróbki cieplno-chemicznej oraz poddanych obróbce wykonane zostały testy tribologiczne na testerze T-17 w ruchu posuwisto-zwrotnym. Określono również zużycie tworzywa T7W, które nastąpiło w wyniku skojarzenia ślizgowego podczas testu. W celu lepszego zwizualizowania zarówno współczynnika tarcia μ oraz intensywności zużywania masowego trzpienia tworzywa T7W, zostały wykonane wykresy powierzchniowe (trójwymiarowe), prezentujące zależność wyników od parametrów anodowania i związków zastosowanych do obróbki cieplno-chemicznej.

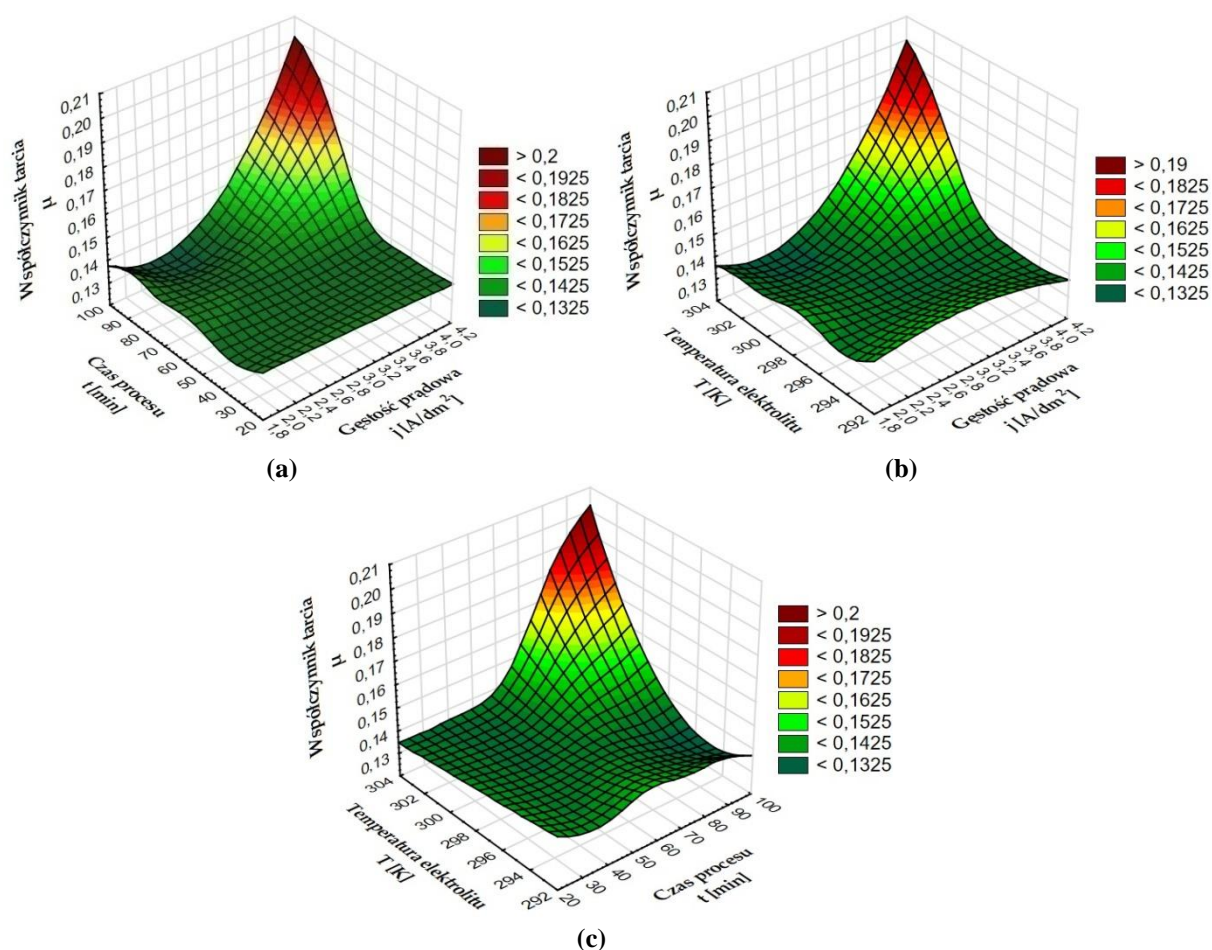
W tabeli 33 przedstawiono wartości współczynnika tarcia μ skojarzenia warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania według tabeli 7 (bez obróbki cieplno-chemicznej) z trzpieniem polimerowym T7W.

Tabela 33. Wartości współczynnika tarcia μ skojarzenia warstw bez obróbki cieplno-chemicznej z trzpieniem T7W

Próbka	Współczynnik tarcia μ
01A	0,138
01B	0,137
01C	0,135
01D	0,182
01E	0,142
01F	0,134
01G	0,145
01H	0,133
01I	0,138
01J	0,132
01K	0,135

Parametry anodowania mają wpływ na wartość współczynnika tarcia μ . Najwyższy współczynnik tarcia obliczony został dla skojarzenia próbki 01D wytworzonej przy gęstości prądowej 4 A/dm^2 , przez 90 minut, przy temperaturze elektrolitu 303 K i wyniósł 0,182. Najniższy współczynnik tarcia obliczono dla skojarzenia próbki 01J wytwarzanej przy 3 A/dm^2 , przez 90 minut, w elektrolicie o temperaturze 298 K. Jednak dla warstw wytwarzanych przy gęstości prądu 3 A/dm^2 wartości współczynnika tarcia są do siebie bardzo zbliżone.

Wpływ parametrów anodowania na współczynnik tarcia przedstawiono na rysunku 60.



Rys.60. Zależność współczynnika tarcia μ od: (a) czasu procesu i gęstości prądu, (b) temperatury elektrolitu i gęstości prądowej, (c) temperatury elektrolitu i czasu procesu

Na podstawie wykresów zależności współczynnika tarcia μ od parametrów wytwarzania warstw stwierdzono, że wysokie parametry wytwarzania warstw (gęstość prądowa, temperatura elektrolitu i czas procesu) wpływają znacząco na wzrost współczynnika tarcia w skojarzeniu z polimerem T7W. Najwyższe wartości współczynnika tarcia zaobserwowano dla najwyższych parametrów wytwarzania (charakterystyczne wzniesienie na wykresie). Najniższym współczynnikiem tarcia μ charakteryzują się warstwy wytwarzane przy 3 A/dm², gdzie pomiędzy zmianą czasu i temperatury elektrolitu występują jedynie nieznaczne zmiany wartości.

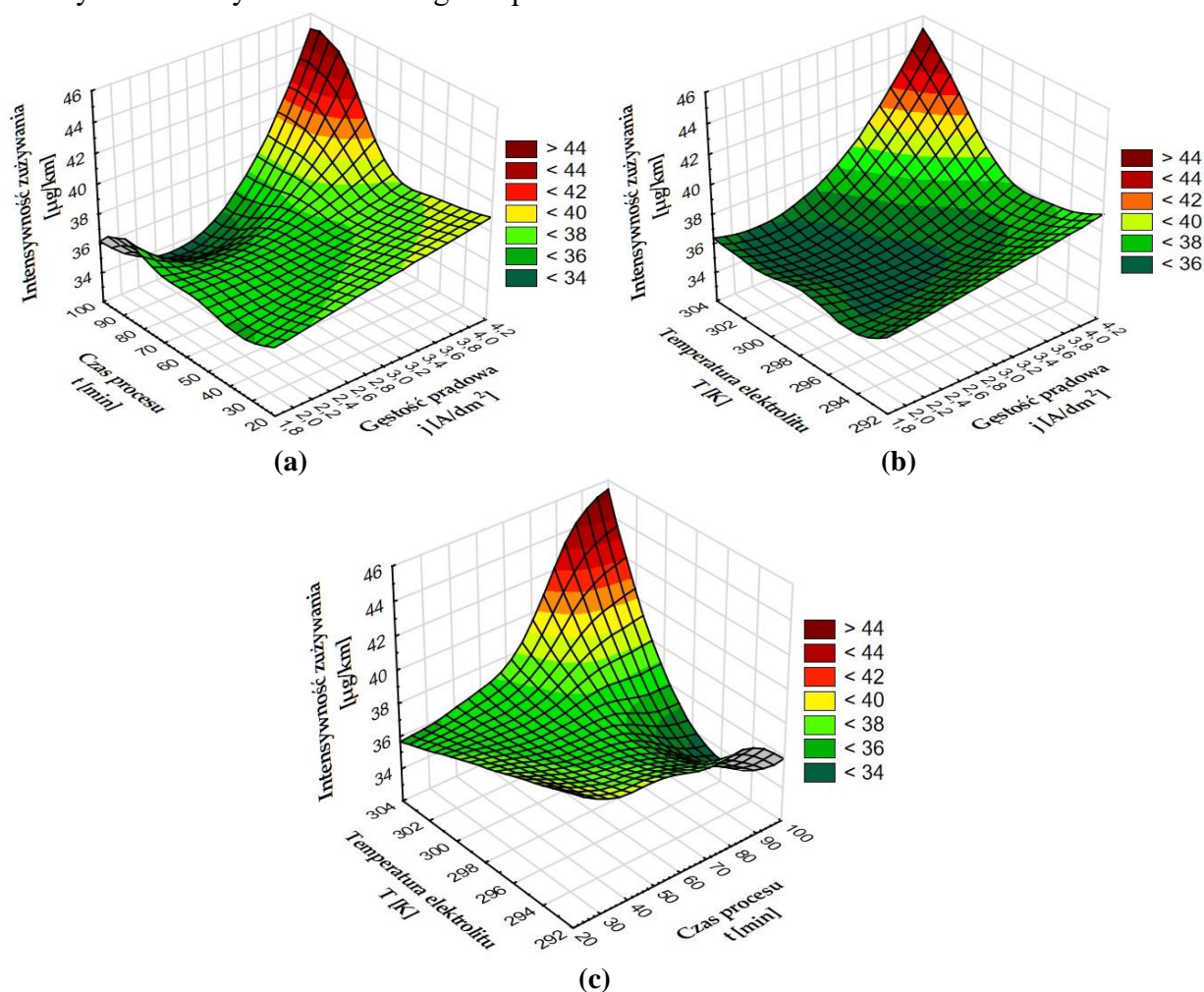
W tabeli 34 przedstawiono wartości zużycia masowego polimerowego trzpienia T7W współpracującego z warstwami Al₂O₃ wytworzonymi w procesie anodowania według tabeli 7 (bez obróbki cieplno-chemicznej).

Tabela 34. Zużycie masowe trzpienia T7W w skojarzeniu z warstwami bez obróbki cieplno-chemicznej

Próbka	Zużycie masowe [mg]
01A	0,5449
01B	0,575
01C	0,540

01D	0,641
01E	0,551
01F	0,555
01G	0,566
01H	0,548
01I	0,564
01J	0,506
01K	0,540

Parametry anodowania warstw wpływają również znacząco na zużycie masowe tworzywa podczas skojarzenia ślizgowego. Próbka 01D wytworzona przy gęstości prądowej 4 A/dm^2 , przez 90 minut, przy temperaturze elektrolitu 303 K charakteryzująca się najwyższym współczynnikiem tarcia w skojarzeniu z polimerem, spowodowała również najwyższe zużycie masowe tworzywa (0,641 mg). Najniższa wartość zużycia masowego została zmierzona dla skojarzenia tworzywa T7W i próbki 01J (o najniższym współczynniku tarcia). Na rysunku 61 przedstawiono wykresy trójwymiarowe prezentujące wartości intensywności zużywania masowego od parametrów anodowania.



Rys. 61. Zależność intensywności zużywania masowego trzpienia T7W od: (a) czasu procesu i gęstości prądu, (b) temperatury elektrolitu i gęstości prądowej, (c) temperatury elektrolitu i czas procesu

Analiza zależności intensywności zużywania trzpienia T7W przedstawionej na wykresach trójwymiarowych pozwala stwierdzić, iż wysokie wartości intensywności zużywania występują w przypadku skojarzenia ślizgowego z próbką wytwarzaną przy: wysokiej gęstości prądowej (4 A/dm^2) wraz z długim czasem procesu (rys. 61a), wysokiej temperaturze elektrolitu (303 K) wraz z wysoką gęstością prądową (rys. 61b) oraz wysokiej temperaturze elektrolitu wraz z długim czasem procesu (rys. 61c). Najniższą wartość zaobserwowano dla 3 A/dm^2 , 298 K oraz 90 minut (charakterystyczne załamanie tła na wykresie).

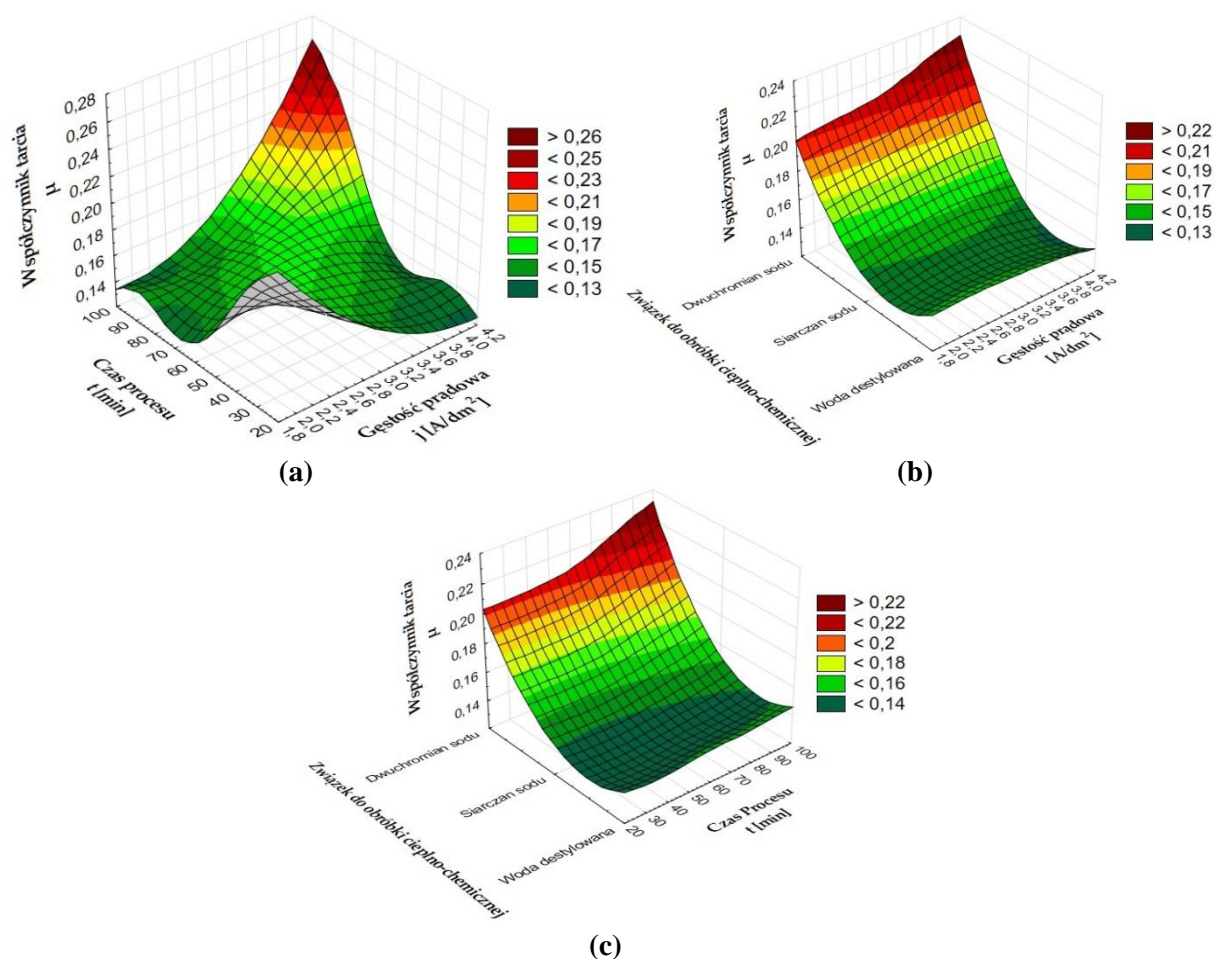
W tabeli 35 przedstawiono wartości współczynnika tarcia μ skojarzenia warstw Al_2O_3 wytworzonych w procesie anodowania według tabeli 8 (po obróbce cieplno-chemicznej) z trzpieniem polimerowym T7W.

Tabela 35. Wartości współczynnika tarcia μ w skojarzeniu warstw po obróbce cieplno-chemicznej z trzpieniem T7W

Próbka	Współczynnik tarcia μ
02A	0,145
02B	0,139
02C	0,203
02D	0,227
02E	0,139
02F	0,137
02G	0,144
02H	0,206
02I	0,141
02J	0,147
02K	0,149

Zastosowanie związków do obróbki cieplno-chemicznej wpłynęło w bardzo dużym stopniu na wartości współczynnika tarcia μ . Zastosowanie dwuchromianu sodu do obróbki cieplno-chemicznej spowodowało znaczne podwyższenie współczynnika tarcia μ . Najwyższą wartość (0,227) wyznaczono dla skojarzenia trzpienia z próbką 02D poddaną obróbce w roztworze dwuchromianu sodu. Najniższą wartość (0,137) wyznaczono dla skojarzenia trzpienia z próbką 02F poddaną obróbce w roztworze siarczanu sodu.

Na rysunku 62 zwizualizowano zależność współczynnika tarcia skojarzenia od parametrów wytwarzania i związków użytych do obróbki cieplno-chemicznej warstw.



Rys.62. Zależność współczynnika tarcia μ od: (a) czasu procesu i gęstości prądowej, (b) zastosowanych związków chemicznych do modyfikacji warstwy i gęstości prądu, (c) związków chemicznych stosowanych w modyfikacji warstw oraz czasu procesu

Na rysunku 62a widoczny jest zdecydowany wzrost współczynnika tarcia dla skojarzenia trzpienia T7W i warstw wytwarzanych w czasie powyżej 90 minut oraz gęstości prądowej powyżej 4 A/dm². Widać również podniesienie tła wykresu dla niskiego czasu anodowania i gęstości prądowej. Obniżenie współczynnika tarcia widoczne jest dla skojarzenia trzpienia T7W i warstw wytwarzanych w czasie 60 minut dla skrajnych wartości gęstości prądowej. Wykresy 62b i 62c charakteryzują się podobnym rozkładem. Widać zdecydowany wzrost współczynnika tarcia wraz z zastosowaniem dwuchromianu sodu osiągającego najwyższą wartość dla skojarzenia polimeru z warstwą wytwarzaną przy najwyższej gęstości prądowej oraz czasie procesu. Najniższe wartości zaobserwowano dla siarcznanu sodu użytego do roztworu obróbki cieplno-chemicznej.

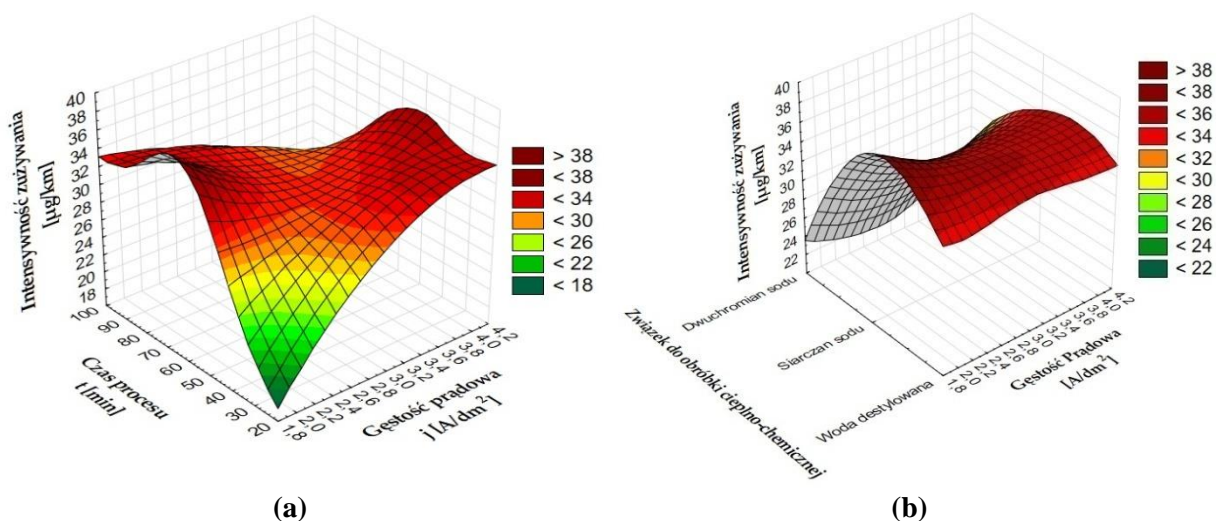
W tabeli 36 przedstawiono wartości zużycia masowego polimerowego trzpienia T7W współpracującego z warstwami Al₂O₃ wytworzonymi w procesie anodowania według tabeli 8 (po obróbce cieplno-chemicznej).

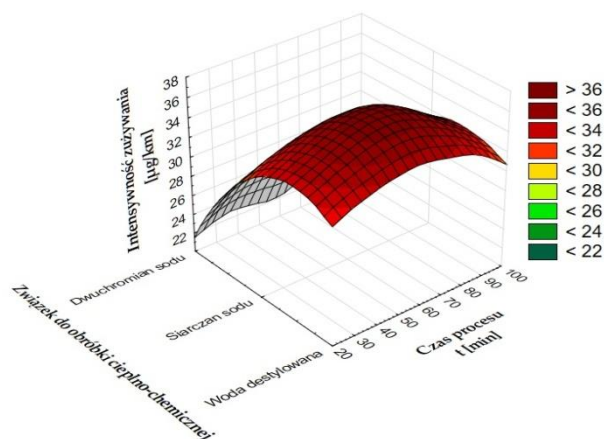
Tabela 36. Zużycie masowe trzpienia T7W w skojarzeniu z warstwami po obróbce cieplno-chemicznej

Próbka	Zużycie masowe [mg]
02A	0,490
02B	0,497
02C	0,340
02D	0,379
02E	0,559
02F	0,505
02G	0,521
02H	0,319
02I	0,496
02J	0,480
02K	0,535

Najniższe wartości zużycia masowego zaobserwowano dla polimerowego trzpienia współpracującego z warstwami poddanymi obróbce w roztworze dwuchromianu sodu (02C, 02D, 02H). Dwuchromian sodu obniżył zużycie masowe trzpienia do najmniejszej wartości (0,319 mg) dla próbki wytwarzanej przy 3 A/dm², przez 60 minut. Najwyższą wartość zaobserwowano dla skojarzenia z próbką 02E (0,559 mg) poddaną obróbce w roztworze siarczanu sodu i wytworzonej podczas anodowania przy 2 A/dm², przez 60 minut.

Na rysunku 63 zwizualizowano zależność intensywności zużywania trzpienia T7W od parametrów wytwarzania i związków użytych do obróbki cieplno-chemicznej warstw.





(c)

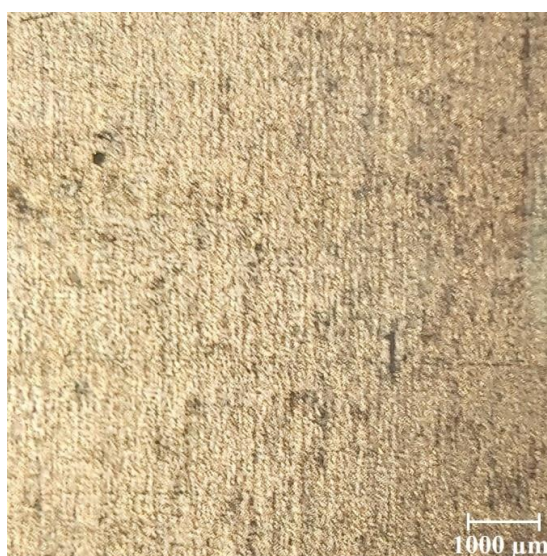
Rys.63. Zależność intensywności zużywania masowego trzpienia T7W od: (a) czasu procesu i gęstości prądowej, (b) zastosowanych związków chemicznych do modyfikacji warstwy i gęstości prądu, (c) związków chemicznych stosowanych w modyfikacji warstw oraz czasu procesu

Analizując wykresy powierzchniowe zależności intensywności zużywania masowego trzpienia T7W od parametrów wytwarzania warstw i ich obróbki cieplno-chemicznej zauważyć można zdecydowane zmniejszenie intensywności zużycia masowego polimerowego trzpienia w kierunku minimalnych wartości czasu procesu i gęstości prądowej (rys. 62a). Rysunek 62b wskazuje na zmniejszenie intensywności zużycia masowego trzpienia w kierunku zastosowania dwuchromianu sodu, w roztworze do obróbki cieplno-chemicznej, wzrastając w kierunku siarczanu sodu (szczególnie dla skrajnych wartości prądowych), zmniejszając się w kierunku wody destylowanej. Na rysunku 62c widoczne jest zmniejszenie intensywności zużywania masowego trzpienia związane z zastosowaniem w roztworze dwuchromianu sodu, rosnąc w kierunku zastosowania siarczanu sodu, zmniejszając się dla skrajnych czasów procesu.

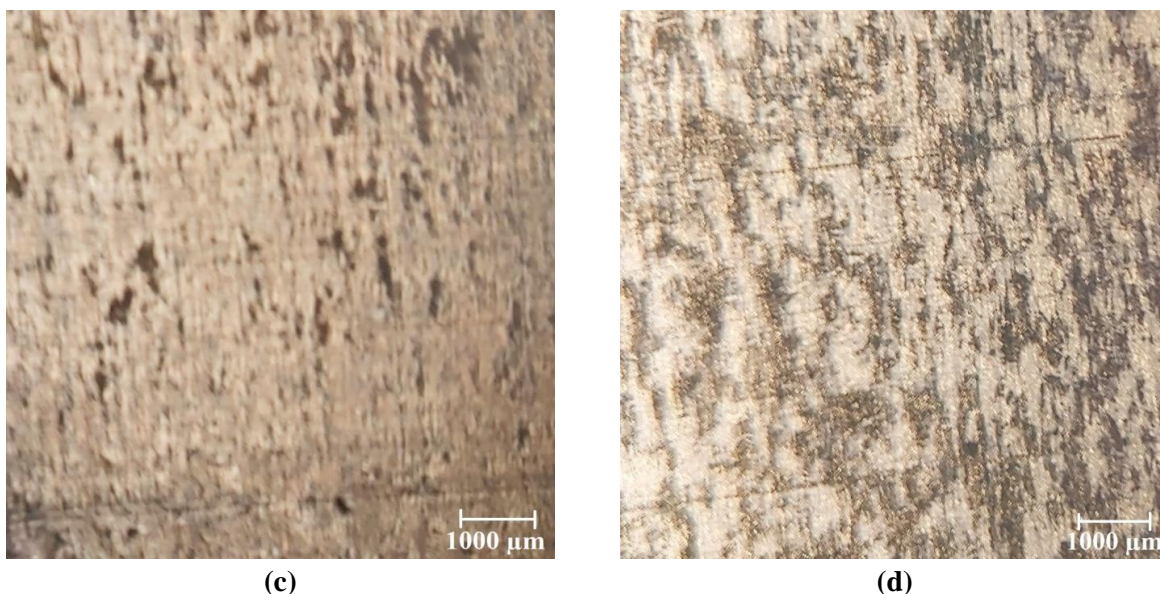
Na rysunku 64 w celu porównawczym przedstawiono obrazy próbek z mikroskopu z warstwami Al_2O_3 po teście tribologicznym, wytwarzanych w tych samych warunkach anodowania (3 A/dm^2 , 298 K oraz 60 minut), różniące się związkiem do obróbki cieplno-chemicznej, bądź jej brakiem.



(a)



(b)

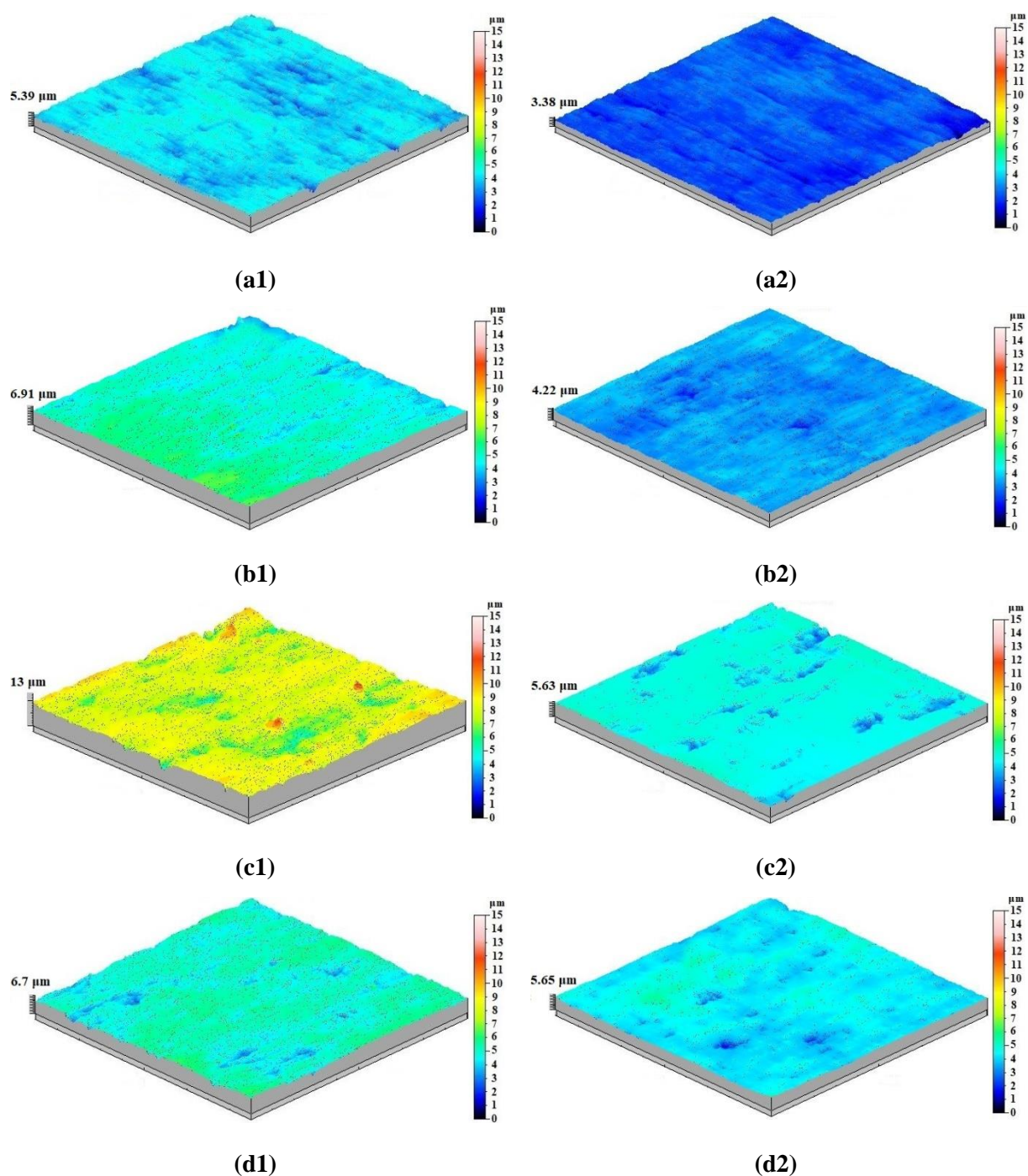


Rys.64. Zdjęcia porównawcze warstw Al_2O_3 po teście tribologicznym różniących się obróbką cieplno-chemiczną: (a) próbka 01K, (b) próbka 02G, (c) próbka 02K, (d) próbka 02H

Zauważono znaczne różnice w intensywności nakładania filmu ślizgowego na warstwę Al_2O_3 . Próbka bez obróbki cieplno-chemicznej charakteryzuje się najbardziej intensywnym śladem filmu ślizgowego przy najniższym dla próbki o najmniejszym zużyciu masowym (02H) – widoczna cienka warstwa filmu oraz powierzchnia Al_2O_3 .

Podsumowując testy tribologiczne, można stwierdzić, iż zastosowanie roztworu dwuchromianu sodu w procesie obróbki cieplno-chemicznej wpływa na wzrost współczynnika tarcia przy jednoczesnym znacznym spadku zużycia masowego tworzywa niezależnie od warunków wytwarzania warstwy. Intensywność zużywania masowego trzpienia współpracującego z próbką nie poddaną obróbce wyniosła $36 \mu\text{g}/\text{km}$. Najniższe zużycie masowe zostało zmierzone dla trzpienia współpracującego z próbką 02H i wyniosło $21,33 \mu\text{g}/\text{km}$. Zastosowanie wody destylowanej i siarczanu sodu podczas obróbki przyczyniło się do niewielkiej redukcji zużycia masowego tworzywa (porównanie próbek 01K, 02G, 02K, 02H). W celu oceny zużycia oraz określenia właściwości użytkowych warstw Al_2O_3 (bez i po obróbce cieplno-chemicznej) przed i po teście tribologicznym dokonano pomiarów struktury geometrycznej powierzchni (SGP). Pomiary miały również na celu określenie parametrów chropowatości warstw Al_2O_3 przed i po teście tribologicznym w skojarzeniu ślizgowym z tworzywem T7W.

Na rysunku 65 w celu porównawczym przedstawiono obrazy izometryczne warstw Al_2O_3 wytwarzanych w procesie anodowania przy $3 \text{ A}/\text{dm}^2$, o temperaturze elektrolitu 298K, przez 60 minut. Różnice w wytwarzaniu próbek wynikały z zastosowanej obróbki cieplno-chemicznej po anodowaniu, bądź jej braku.



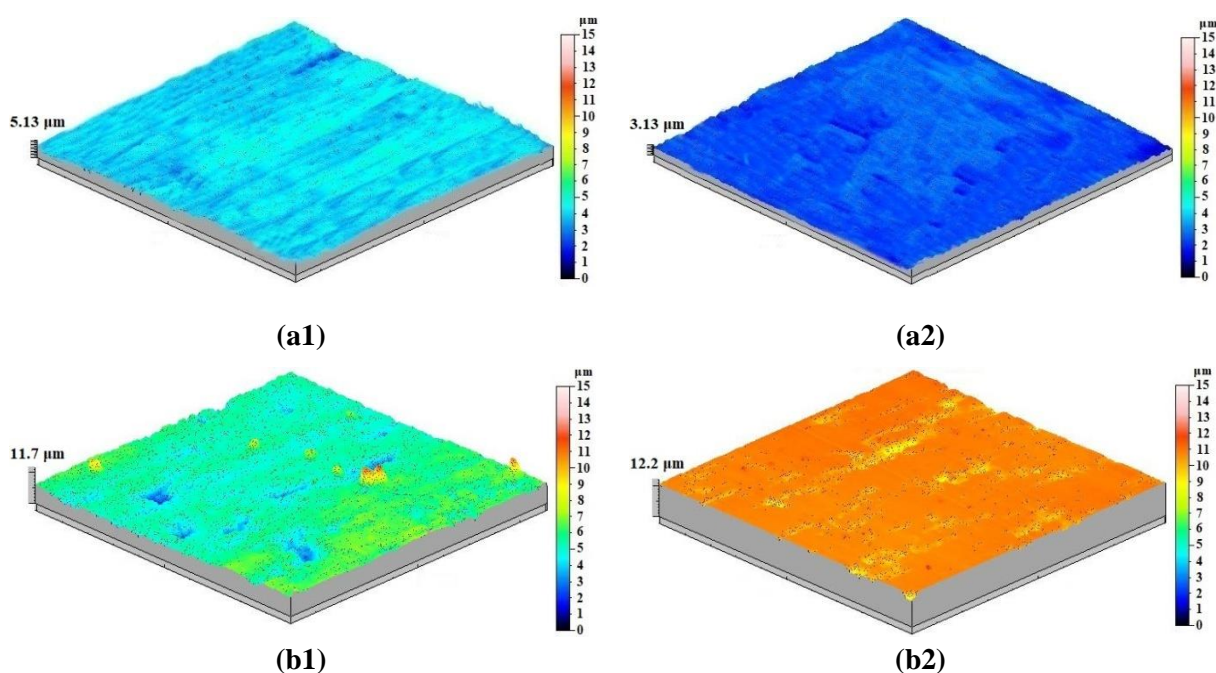
Rys.65. Obrazy izometryczne powierzchni: (a) próbka 01K, (b) próbka 02G, (c) próbka 02H, (d) próbka 02K, 1 - przed testem tribologicznym, 2 - po teście tribologicznym

Biorąc pod uwagę warstwy przed testem tribologicznym zauważyć można wysoką chropowatość próbki 02H poddanej obróbce w roztworze dwuchromianu sodu. Najprawdopodobniej podczas obróbki cieplno-chemicznej dwuchromian sodu osadził się na warstwie tlenkowej (nierównomiernie) tworząc subwarstwę o wysokiej chropowatości. Zastosowanie wody destylowanej oraz siarczanu sodu nie wpłynęło znacząco na strukturę geometryczną powierzchni warstw przed obróbką.

Analizując obrazy izometryczne po teście tribologicznym można zaważyć kilka istotnych faktów. Test tribologiczny przeprowadzony z użyciem warstwy bez obróbki

cieplno-chemicznej (próbka 01K) oraz po obróbce wodą destylowaną (próbka 2G) spowodował jej wygładzenie na całej powierzchni. Obróbka cieplno-chemiczna w roztworze dwuchromianu sodu (próbka 02H) przyczyniła się do zdecydowanie mniejszej redukcji chropowatości powierzchni w wyniku tarcia, a wygładzenie nie jest równomierne. Spowodowane jest to najprawdopodobniej nierównomiernym ścieraniem się subwarstwy z dwuchromianem sodu (o różnej grubości występowania) i niewielkim nałożeniem filmu ślizgowego na powierzchnię warstwy. Test tribologiczny przeprowadzony z użyciem próbki 02K poddanej obróbce w roztworze siarczanu sodu również przyczynił się do redukcji chropowatości powierzchni, jednak widoczne są zagłębienia oraz miejsca nierównomiernego naniesienia filmu ślizgowego.

Na rysunku 66 przedstawiono obrazy izometryczne warstw Al_2O_3 o najniższej (próbka 01D) i najwyższej (próbka 02D) wartości kąta zwilżania powierzchni.



Rys.66. Obrazy izometryczne powierzchni: (a) próbka 01D, (b) próbka 02D, 1 - przed testem tribologicznym, 2 - po teście tribologicznym

Analizując obrazy izometryczne powierzchni warstw przed testem tribologicznym zauważyć można dużo wyższą chropowatość powierzchni dla próbki 02D poddanej obróbce w roztworze dwuchromianu sodu w stosunku do próbki 01D. Test tribologiczny skojarzenia trzpienia T7W z próbką 01D spowodował znaczne i równomierne wygładzenie próbki oraz naniesienie filmu ślizgowego. Test tribologiczny przeprowadzony z użyciem próbki 02D spowodował jedynie niewielkie zużycie warstwy oraz naniesienie na próbkę filmu ślizgowego.

W tabeli 37 i 38 przedstawiono parametry amplitudowe (wnoszące najbardziej istotne informacje o zmianie SGP) wybranych warstw Al_2O_3 przed i po teście tribologicznym. Zestawiono takie parametry amplitudowe jak: S_a - średnie arytmetyczne odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia, S_q - średnie kwadratowe odchylenie wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia, S_p - wysokość najwyższego wzniesienia powierzchni, S_v - głębokość najniższego wgłębienia powierzchni,

St - odległość wertykalna między szczytem najwyższego wierzchołka, a najniższym zagłębieniem powierzchni, Sz - wysokość nierówności powierzchni dla 10 punktów (pięć najwyższych wzniesień i pięć najniższych zagłębień) oraz Ssk - współczynnik asymetrii (skośności) rozkładu wysokości topografii (rzędnych) powierzchni. W tabeli 37 przedstawiono parametry amplitudowe w celu porównawczym dla próbek różniących się między sobą obróbką cieplno-chemiczną bądź jej brakiem.

Tabela 37. Parametry amplitudowe wybranych próbek z różnicami w obróbce cieplno-chemicznej

Próbka	Związek do obróbki	Przed /po tarcia	Sa [μm]	Sq [μm]	Sp [μm]	Sv [μm]	St [μm]	Sz [μm]	Ssk [μm]
01K	-	Przed	0,408	0,541	2,752	4,464	7,216	5,763	-1,155
		Po	0,261	0,336	1,024	2,352	3,376	2,923	-0,446
02G	Woda destylowana	Przed	0,241	0,317	0,704	2,72	3,424	2,586	-1,326
		Po	0,242	0,324	0,944	3,296	4,24	3,635	-1,132
02H	Dwuchromian sodu	Przed	0,69	0,963	7,36	8,176	15,536	11,36	-1,334
		Po	0,252	0,389	6,912	3,392	10,304	5,536	1,561
02K	Siarczan sodu	Przed	0,41	0,551	1,84	4,864	6,704	5,398	-1,318
		Po	0,271	0,413	1,44	4,208	5,648	5,104	-2,057

Biorąc pod uwagę parametry amplitudowe warstw tlenkowych przed testem tribologicznym porównano ze sobą próbki o tych samych parametrach wytwarzania warstw tlenkowych (gęstość prądowa - 3 A/dm², temperatura elektrolitu 298 K oraz czas procesu - 60 minut). Zastosowanie dwuchromianu sodu do obróbki cieplno-chemicznej warstwy Al₂O₃ (próbka 02H) spowodowało znaczny wzrost chropowatości powierzchni skutkując wzrostem parametrów amplitudowych (Sa, Sq, Sp, Sv, St i Sz). Dwuchromian sodowy przyczynił się również do zmniejszenia wartości współczynnika asymetrii czyli parametru Ssk w stosunku do warstwy nie poddanej modyfikacji. Siarczan sodu użyty do modyfikacji próbki 02K nie wpłynął znacząco na parametry Sa, Sq, Sp, Sv, St i Sz, jedynie zredukował nieznacznie parametry Sk i Ssk. Ostatnim zastosowanym związkiem do modyfikacji warstwy była woda destylowana (próbka 02G). Przyczyniła się ona do redukcji parametrów Sa, Sq, Sp, Sv, St, Sz oraz Ssk.

Analizując parametry amplitudowe wyznaczone po teście tribologicznym dla warstw wytworzonych w tych samych parametrach anodowania zauważyć można zredukowanie większości parametrów amplitudowych (Sa, Sq, Sp, Sv, St i Sz) oraz wzrost parametru Ssk dla próbek: 01K, 02H (bez modyfikacji i z modyfikacją dwuchromianem sodu). Parametr Ssk wyznaczony dla próbki 02H jest dodatni i najwyższy spośród analizowanych warstw. Dla próbki 02K (modyfikacja siarczanem sodu) nastąpiła redukcja wszystkich parametrów amplitudowych po teście tribologicznym (Sa, Sq, Sp, Sv, St, Sz, Ssk). Ostatnią analizowaną powierzchnią była próbka 02G poddana obróbce cieplno-chemicznej w wodzie destylowanej.

Test tribologiczny spowodował niewielki wzrost parametrów amplitudowych (Sa, Sq, Sp, Sv, St, Sz, Ssk).

W tabeli 38 przedstawiono parametry amplitudowe warstw Al_2O_3 o najniższych i najwyższych wartościach kąta zwilżania powierzchni (próbka 01D i 02D).

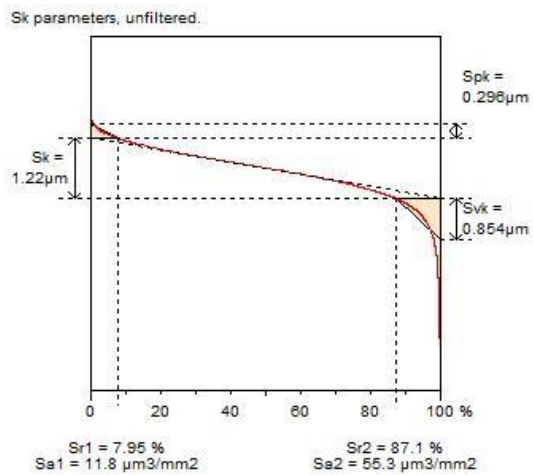
Tabela 38. Parametry amplitudowe próbek o najwyższym i najniższym kącie zwilżania

Próbka	Związek do obróbki	Przed /po tarcu	Sa [μm]	Sq [μm]	Sp [μm]	Sv [μm]	St [μm]	Sz [μm]	Ssk [μm]
01D	-	Przed	0,309	0,404	1,328	3,44	4,768	3,584	-0,846
		Po	0,112	0,176	0,352	2,528	2,88	2,56	-3,67
02D	Dwuchromian sodu	Przed	0,581	0,801	6,384	5,344	11,728	9,018	-0,354
		Po	0,277	0,482	1,584	10,624	12,208	7,373	-5,068

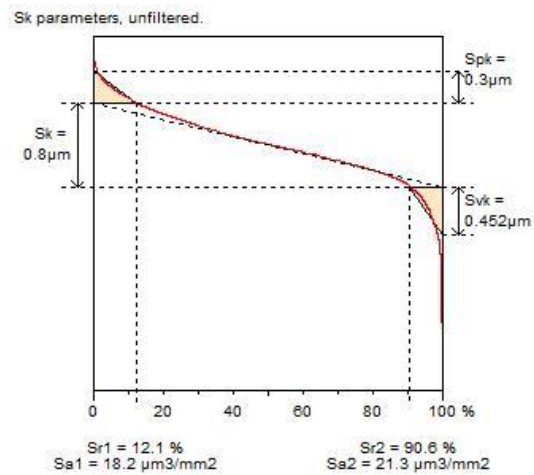
Analizując parametry amplitudowe warstw przed testem tribologicznym zauważono dużo niższe wartości dla próbki 01D w porównaniu z próbką 02D. Obydwie próbki charakteryzują się ujemną wartością parametru Ssk wskazującego na łożyskowy charakter powierzchni.

Test tribologiczny przyczynił się do zredukowania wszystkich parametrów amplitudowych dla próbki 01D, nawet kilkukrotnie dla wybranych (Sa, Sq, Sp, Ssk). Warstwa próbki 02D po teście tribologicznym charakteryzuje się wzrostem parametrów Sv, St oraz redukcją parametrów amplitudowych Sa, Sq, Sp i Ssk. Przy czym parametr Ssk posiada bardzo wysoką wartość -5,068, co wskazuje na polepszenie łożyskowego charakteru warstwy.

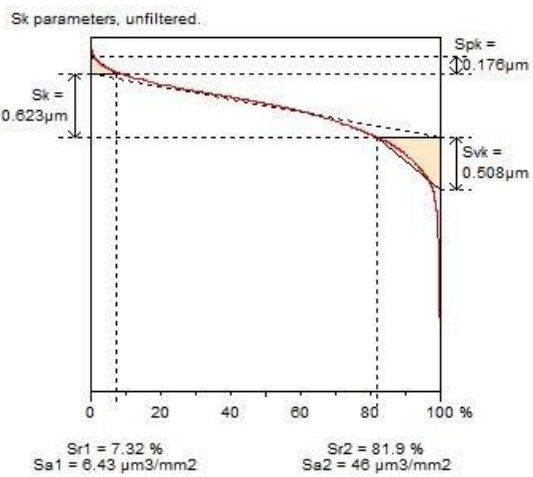
W celu oceny właściwości użytkowych warstw Al_2O_3 zamieszczono krzywe nośności (Abbotta-Firestona) wraz z parametrami je charakteryzującymi (rys. 65). Parametrami krzywych nośności są: Sk - wysokość rdzenia powierzchni, Spk - zredukowana wysokość wzniesień powierzchni, Svk - zredukowana głębokość wgłębień powierzchni, Sr1 - udział nośny wierzchołków powierzchni oraz Sr2 - udział nośny wgłębień powierzchni. Na rysunku 67 w celu porównawczym przedstawiono krzywe nośności dla warstw wytwarzanych w procesie anodowania przy gęstości prądu 3 A/dm^2 w elektrolicie o temperaturze 298 K przez 60 minut. Porównano próbkę 01K, która nie została poddana obróbce cieplno-chemicznej, z próbką 02G poddaną obróbce cieplno-chemicznej w wodzie destylowanej oraz próbkami 02H i 02K modyfikowanymi odpowiednio w roztworach dwuchromianu sodu i siarczanu sodu.



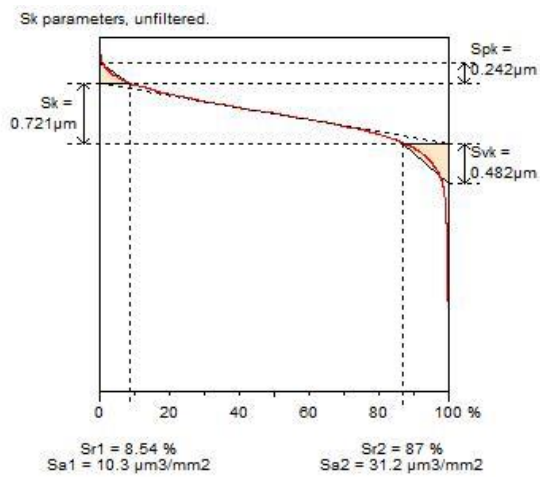
(a1)



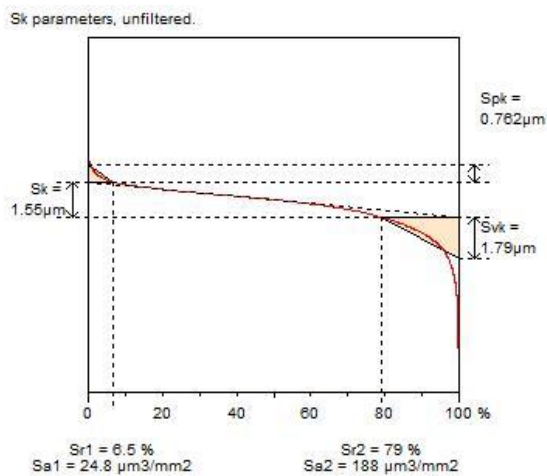
(a2)



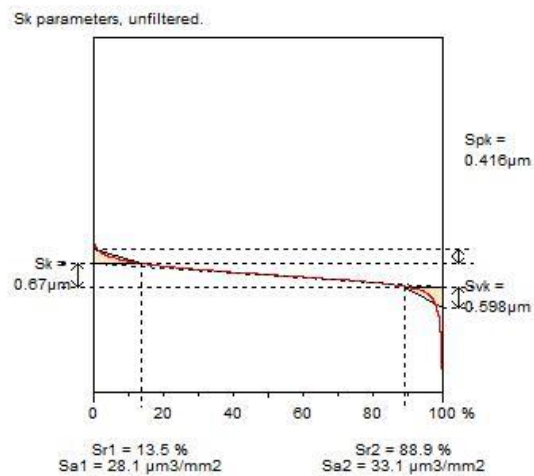
(b1)



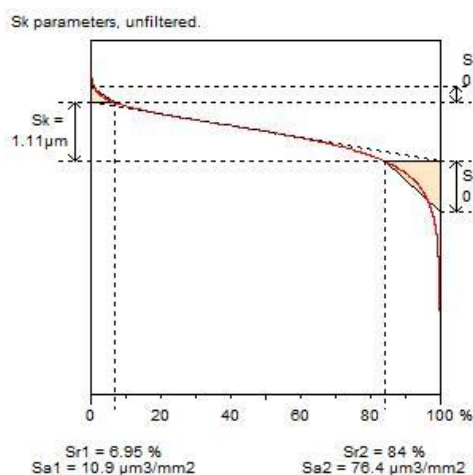
(b2)



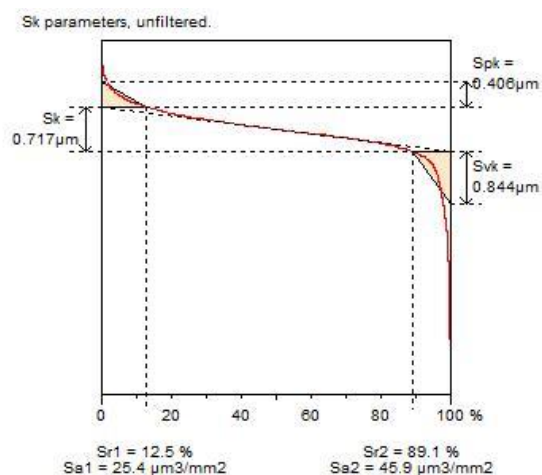
(c1)



(c2)



(d1)



(d2)

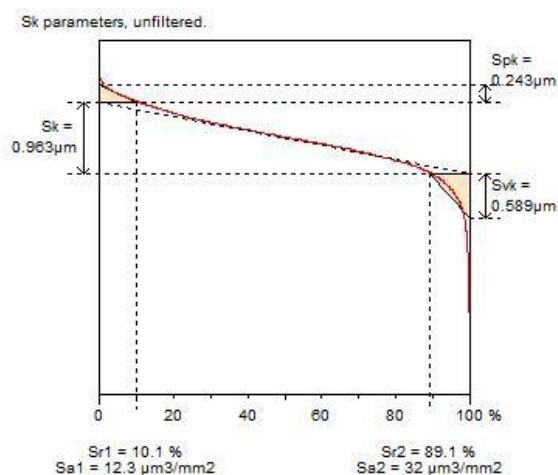
Rys. 67. Krzywe nośności (Abotta-Firestona): (a) próbka 01K, (b) próbka 02G, (c) próbka 02H, (d) próbka 02K, 1 - przed testem tribologicznym, 2 - po teście tribologicznym

Przeprowadzając analizę porównawczą krzywych nośności dla warstw wytwarzanych w tych samych warunkach, a różniących się tylko obróbką cieplno-chemiczną można zauważyć kilka istotnych faktów.

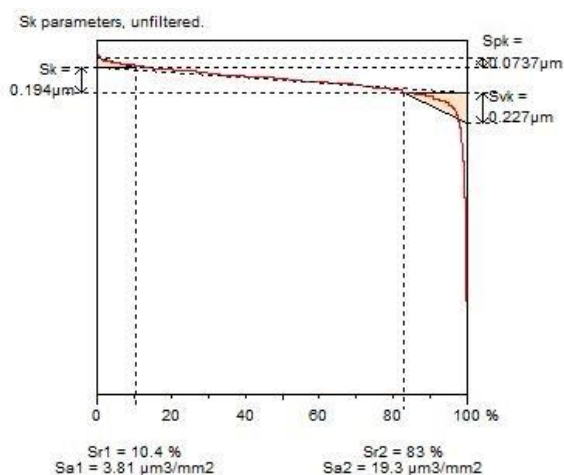
Biorąc pod uwagę parametry krzywej nośności przed testem tribologicznym, zastosowanie wody destylowanej do obróbki (próbka 02G) przyczyniło się do znacznej redukcji parametrów Sk, Spk, Svk (najniższe wśród porównywanych próbek) oraz niewielkiej redukcji parametrów Sr1 i Sr2. Wykorzystanie dwuchromianu sodu do obróbki cieplno-chemicznej (próbka 02H) spowodowało znaczny wzrost parametrów Sk, Spk, Svk (najwyższe wśród porównywanych próbek) oraz spadek parametrów Sr1 i Sr2 (najniższe wśród porównywanych próbek). Zastosowanie siarczanu sodu (próbka 02K) nie wniosło znaczących zmian w parametrach krzywej nośności przed testem tribologicznym.

Przeprowadzając analizę parametrów krzywej nośności po teście tribologicznym dla warstw wytworzonych w tych samych parametrach anodowania dla warstwy poddanej obróbce w wodzie destylowanej zauważyć można niewielki wzrost parametrów Sk, Spk, Sr1 i Sr2 oraz redukcję parametru Svk. Dla próbek 01K, 02H (bez obróbki oraz po obróbce w roztworze dwuchromianu sodu) zaobserwowano redukcję parametrów Sk, Spk, Svk oraz wzrost Sr1 i Sr2. Dla próbki 02K nastąpiła redukcja parametru Sk i Svk oraz wzrost Spk, Sr1 i Sr2.

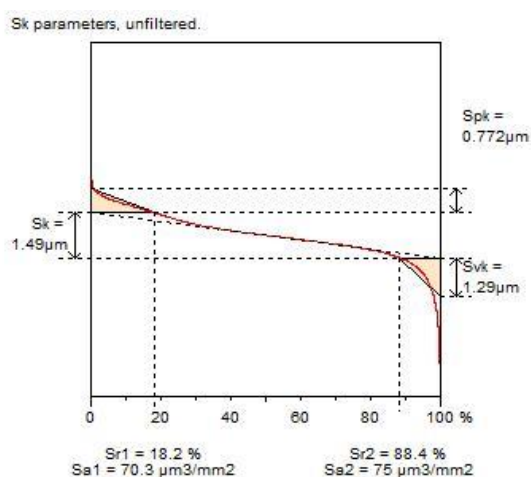
Na rysunku 68 przedstawiono krzywe nośności (Abotta-Firestona) wraz z parametrami przed i po teście tribologicznym dla próbek o największym (próbka 01D) oraz najmniejszym (próbka 02D) kącie zwilżania powierzchni wytwarzanych na podstawie planu Hartley'a.



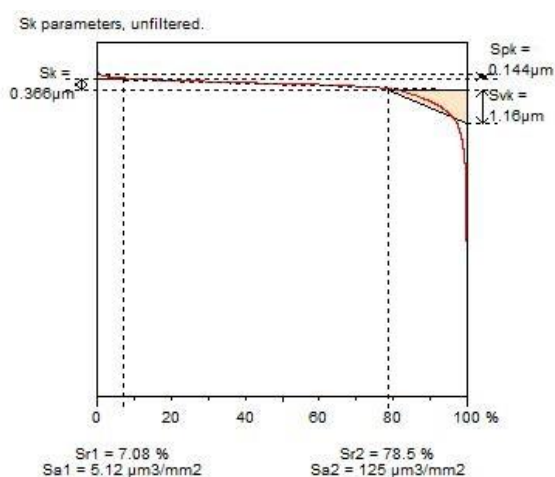
(a1)



(a2)



(b1)



(b2)

Rys.68. Krzywe nośności (Abotta-Firestona): (a) próbka 01D, (b) próbka 02D, 1 - przed testem tribologicznym, 2 - po teście tribologicznym

Biorąc pod uwagę parametry krzywej nośności wyznaczone przed testem tribologicznym dla próbek o największym i najmniejszym kącie zwilżania zauważono dużo wyższe wartości parametrów Sk, Svk, Spk oraz Sr1 dla próbki 02D. W związku z powyższym próbka 02D poddana obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu charakteryzuje się niższą obciążalnością warstwy oraz niższą odpornością na ścieranie. Jednak wysoka wartość parametru Svk wskazuje na wysoką zdolność przenoszenia tworzywa z trzpienia, na powierzchnię warstwy wykazując właściwości samosmarujące.

Test tribologiczny przyczynił się do redukcji parametrów krzywych nośności dla obydwu próbek, w dalszym ciągu charakteryzując próbkę 02D bardzo wysokim parametrem Svk. W związku z testem tribologicznym nastąpiło prawie dwukrotne zmniejszenie udziału nośnego wierzchołków powierzchni (Sr1) dla próbki 02D, spowodowane ścinaniem wierzchołków oraz wypełnianiem wgłębień poprzez tworzywo oraz ścierającą się subwarstwę podczas skojarzenia ślizgowego.

Podsumowując, można stwierdzić, iż zastosowanie dwuchromianu sodu do obróbki

cieplno-chemicznej warstw Al_2O_3 (próbki 02H i 02D) przyczynia się do wzrostu parametrów amplitudowych oraz parametru S_{vk} odpowiedzialnego za zdolność utrzymania dużych ilości tworzywa na powierzchni warstwy podczas współpracy ślizgowej. Próbkę poddane obróbce w roztworze dwuchromianu sodu charakteryzują się wysoką chropowatością powierzchni. W wyniku testu tribologicznego następuje znaczna redukcja chropowatości powierzchni poprzez ścinanie wzniesień oraz zapelnianie wgłębień filmem ślizgowym i ścierającą się subwarstwą, powstałą na skutek obróbki w roztworze dwuchromianu sodu.

7.7. Dyskusja wyników

W pracy przeprowadzony został szereg badań warstw Al_2O_3 wytworzonych w wyniku anodowania stałoprądowego na stopie aluminium EN AW-5251 stosując elektrolit trójskładnikowy. W celu wytworzenia warstw tlenkowych z przeznaczeniem do zastosowań tribologicznych posłużono się parametrami anodowania (gęstość prądowa, temperatura elektrolitu i czas procesu) dobranymi według Planu Hartley'a (tab. 7) oraz parametrami anodowania (gęstość prądowa, czas procesu) i związku chemicznego zastosowanego do wytworzenia roztworu do obróbki cieplno-chemicznej również według Planu Hartley'a (tab. 8). Warstwy służące do badań sklerometrycznych zostały wytworzone na podstawie parametrów dobranych według planu całkowitego (tab. 9).

Pomiary grubości warstw Al_2O_3 wykazały zmiany wynikające z zastosowanych parametrów anodowania. Wydłużenie czasu procesu wpływa na wzrost grubości warstwy, podobnie jak wzrost gęstości prądowej. Z kolei wzrost temperatury elektrolitu powoduje niewielkie zmniejszenie grubości warstw. Niewielkie przyrosty grubości warstw stwierdzono również w wyniku zastosowania obróbki cieplno-chemicznej.

Badania mikrotwardości wykazały znaczący wpływ obróbki cieplno-chemicznej warstw na ich mikrotwardość. Warstwa Al_2O_3 nie poddana obróbce cieplno-chemicznej charakteryzuje się najniższą wartością mikrotwardości. Zauważono niewielki wzrost mikrotwardości w wyniku obróbki cieplno-chemicznej wodą destylowaną oraz wzrost o około 1000 MPa w wyniku zastosowania roztworu dwuchromianu sodu. Najwyższą mikrotwardość (7231 MPa) wykazano dla warstwy poddanej obróbce cieplno-chemicznej w roztworze siarczanu sodu.

Analiza sklerometryczna wraz z badaniami stereometrycznymi została wykonana dla wybranych warstw wytworzonych na podstawie planu całkowitego (tab. 9). Warstwy porównano z powierzchnią stopu aluminium EN AW-5251. Stwierdzono, iż najłagodniej zaokrąglone profile powierzchni występują dla stopu aluminium bez warstwy tlenkowej. Wzrost gęstości prądowej anodowania wpływa na zaostrenie porzeczných profili, co spowodowane jest wzrostem grubości warstwy. Zauważono również, że wzrost grubości warstwy tlenkowej wpływa na zmniejszenie stosunku parametrów f_1 do f_2 (rozpoczynając od stopu aluminium). Dla stopu aluminium bez nałożonej warstwy i próbki wytworzonej przy gęstości prądu 1 A/dm^2 w elektrolicie o temperaturze 303 K (o najniższej grubości) proces zużycia określono jako rowkowanie, we wszystkich pozostałych przypadkach mamy do czynienia z zarysowaniem i mikroskrawaniem.

Morfologia powierzchni wraz z analizą obrazu dla wybranych warstw pozwoliła zauważyć kilka istotnych faktów. Cechą charakterystyczną warstw tlenkowych są nanopory odpowiadające za porowatość powierzchni. Wzrost temperatury elektrolitu przyczynia się do

wytworzenia warstwy o większej porowatości. Wzrost gęstości prądowej przy stałej temperaturze elektrolitu 283 K powoduje zmniejszenie porowatości przy jednoczesnym wzroście średniej powierzchni nanoporów. Zastosowanie obróbki cieplno-chemicznej spowodowało całkowite uszczelnienie porowatej warstwy i powstanie subwarstwy (dwuchromian sodu) oraz pokrycie powierzchni warstwą o usieciowanej strukturze (siarczan sodu).

Badania SEM zarysowań wykonanych podczas testów sklerometrycznych wykazały występowanie różnych rodzajów pęknięć w warstwach. Stop aluminium EN AW-5251 charakteryzuje się niewielkimi pęknięciami rozciągającymi i konformalnymi, które występują jedynie w rowku pęknięcia. Powstały one w wyniku działającej siły tarcia oraz rozciągającego i zginającego momentu na powierzchni stopu pod wgłębnikiem. Dla próbek 03C (1 A/dm^2 , 303 K) i 03B (3 A/dm^2 , 283K) wytwarzanych w 20 minutach, pęknięcia występujące poza rowkiem wyżłobienia określono jako pęknięcia wyboczeniowe. Pęknięcia występują w wyniku generowanych naprężeń ściskających przez przemieszczający się wgłębnik. Zauważono znacznie większe pęknięcia dla warstwy 03B o dużo większej średnicy.

Badania kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej zostały przeprowadzone dla wszystkich wytworzonych próbek. Najwyższy kąt zwilżania dla wody (powierzchnia hydrofobowa) został zmierzony dla próbki 03G wytworzonej przy 2 A/dm^2 , w temperaturze elektrolitu 283 K, przez 20 minut i wyniósł: $95,33 \pm 3,86^\circ$. Biorąc pod uwagę pomiar kąta zwilżania przy użyciu gliceryny dla próbki 02K wytwarzanej przy 3 A/dm^2 , przez 60 minut w elektrolicie o temperaturze 298 K i poddanej obróbce w roztworze siarczanu sodu zmierzono kąt $109,82 \pm 4,79^\circ$ (powierzchnia silnie hydrofobowa). Najniższy kąt zwilżania (powierzchnia silnie hydrofilowa) zmierzono dla próbki 02D wytworzonej przy 4 A/dm^2 w elektrolicie o temperaturze 298 K, przez czas 90 minut i poddanej następnie obróbce w roztworze dwuchromianu sodu, kąt wyniósł dla pomiaru wodą $8,62 \pm 2,02^\circ$ i gliceryną $27,67 \pm 2,53^\circ$. Zastosowanie dwuchromianu sodu do obróbki cieplno-chemicznej przyczyniło się do zmniejszenia wartości kąta zwilżania dla wszystkich próbek (niezależnie od warunków anodowania). Stwierdzono, iż kąty zwilżania wykazują odwrotną proporcjonalność do wartości swobodnej energii powierzchniowej.

Badania SEM nanostruktury dla wybranych warstw Al_2O_3 wykazały zmiany budowy nanostruktury wynikające z warunków anodowania i zastosowanej obróbki cieplno-chemicznej. Największe nanowłókna przy jednocześnie najmniejszej ich ilości zmierzono dla próbki 01D wytworzonej podczas anodowania przy gęstości prądu wynoszącej 4 A/dm^2 , w czasie 90 minut, w elektrolicie o temperaturze 303 K (biorąc pod uwagę warstwy wytworzone na podstawie tabeli 7). Biorąc pod uwagę warstwy wytworzone w czasie 20 minut w stałej gęstości prądowej 1 A/dm^2 wzrost temperatury elektrolitu powoduje wzrost liczby nanowłókien przy jednoczesnym zmniejszeniu ich średnicy (próbki 03A, 03E, 03C). W stałej temperaturze elektrolitu 283 K wzrost gęstości prądowej powoduje zmniejszenie liczby nanowłókien przy jednoczesnym wzroście ich średnicy (próbki 03A i 03B). Należy również zauważyć, że występuje liniowa zależność między średnią średnicą nanowłókien warstw Al_2O_3 i grubością tych warstw (wzrost grubości warstw powoduje spadek liczby włókien oraz wzrost ich średnicy). Przeciwnostawne warunki wytwarzania (próbki 03B i 03C) o największych i najmniejszych grubościach charakteryzują się również największą i najmniejszą liczbą nanowłókien. Zastosowanie obróbki cieplno-chemicznej uniemożliwia

obserwację nanowłókien.

Analiza składu chemicznego powierzchni przeprowadzona dla warstw bez modyfikacji wykazała zbliżone do siebie zawartości atomowe tlenu i aluminium, zgodne z obliczeniami stechiometrycznymi składu chemicznego tlenku aluminium. Analizując warstwy poddane obróbce cieplno-chemicznej zauważono, że skład chemiczny powierzchni warstwy próbek 02H i 02D cechuje się znacznie mniejszą zawartością aluminium (w stosunku do próbek bez modyfikacji). Zastosowanie obróbki cieplno-chemicznej z użyciem dwuchromianu sodu przyczyniło się do zabudowania na powierzchni warstwy 16-18% związków sodu oraz 1,65 i 1,21% związków chromu. Modyfikacja powierzchni próbek 02E i 02K z użyciem siarczanu sodu spowodowała zmniejszenie zawartości tlenu przy jednoczesnym zwiększeniu zawartości siarki (1,55% i 1,67%) oraz zabudowaniu niewielkich ilości związków sodu (0,62 i 0,76%).

Analiza EDS przeprowadzona dla przekrojów warstw, bez modyfikacji wykazała zbliżony skład do powierzchni. Skład chemiczny przekrojów po obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu cechuje się zawartością aluminium 8,68 - 29,80%, tlenu 53,88 - 72,69%, sodu 5,61 - 8,17% oraz chromu 0,86 - 1,26% (próbki 02H i 02D). Zastosowanie modyfikacji dwuchromianem sodu przyczyniło się do zabudowania związków sodu i chromu w warstwie. W przekrojach próbek 02E i 02K poddanych modyfikacji w roztworze siarczanu sodu zabudowały się niewielkie zawartości związków siarki oraz sodu, dodatkowo można zauważyć dużą zawartość atomów aluminium oraz stosunkowo niewielką zawartość tlenu.

Badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) pozwoliły na określenie wpływu obróbki cieplno-chemicznej na skład fazowy warstwy Al_2O_3 . Biorąc pod uwagę próbkę 01D (bez modyfikacji) zauważono jej typowo amorficzny charakter powierzchni. Warstwa poddana modyfikacji w wodzie destylowanej wykazała refleksy od wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$. Warstwa po obróbce cieplno-chemicznej w roztworze siarczanu sodowego wykazała się typowo amorficzną budową. Dwuchromian sodu zastosowany do obróbki cieplno-chemicznej spowodował pojawienie się w składzie fazowym warstwy zarówno węglanu sodowo-dihydroksyglinowego ($\text{AlCH}_2\text{NaO}_5$) oraz tlenku chromu sodu (NaCrO_2), który jest pochodnym tlenków chromu wykorzystywanych w węzłach tarcia, ze względu na dobre właściwości tribologiczne. Próbkę z dwuchromianem sodu posiadają powierzchnie krystaliczne.

Testy tribologiczne wykazały wpływ obróbki cieplno-chemicznej warstw zarówno na współczynnik tarcia μ oraz zużycie masowe. Zastosowanie dwuchromianu sodu do modyfikacji warstw spowodowało wzrost współczynnika tarcia μ , jednocześnie zmniejszając zużycie masowe tworzywa podczas współpracy ślizgowej. Porównując próbki wytwarzane w tych samych warunkach, różniące się jedynie związkiem zastosowanym do obróbki cieplno-chemicznej zauważono zdecydowaną redukcję intensywności zużywania masowego polimeru z 36 $\mu\text{g}/\text{km}$ (warstwa bez obróbki) do 21,33 $\mu\text{g}/\text{km}$ (obróbka cieplno-chemiczna z użyciem dwuchromianu sodu). Zastosowanie wody destylowanej i siarczanu sodu wpłynęło jedynie na niewielką redukcję zużycia masowego.

Badania stereometryczne przed i po teście tribologicznym wykazały, iż zastosowanie dwuchromianu sodu w obróbce cieplno-chemicznej warstw Al_2O_3 powoduje wzrost parametrów amplitudowych (chropowatość powierzchni) oraz parametru Svk wpływającego

na zdolność zachowywania tworzywa na powierzchni podczas współpracy ślizgowej. Podczas testu tribologicznego z warstwą Al_2O_3 poddaną obróbce w roztworze dwuchromianu sodu występuje redukcja wysokiej chropowatości powierzchni (ścinięcie wzniesień) oraz zapełnianie wgłębień filmem ślizgowym wraz z subwarstwą z dwuchromianu sodu.

Podsumowując dyskusję wyników, modyfikacja warstw Al_2O_3 dwuchromianem sodu wpływa w największym stopniu na polepszenie jej zwilżalności oraz właściwości tribologicznych. Zastosowanie dwuchromianu sodu do obróbki cieplno-chemicznej warstw Al_2O_3 wpływa na wytworzenie na jej powierzchni warstwy z węglanu sodowo-dihydroksyglinowego ($\text{AlCH}_2\text{NaO}_5$) oraz tlenku chromu sodu (NaCrO_2). Przyczynia się to do zdecydowanego zwiększenia zwilżalności warstw (niższy kąt zwilżania), zwiększenia mikrotwardości oraz wzrostu chropowatości powierzchni. Modyfikacja ma zdecydowany wpływ na współpracę w skojarzeniu ślizgowym z tworzywem T7W, zwiększając współczynnik tarcia μ , przy jednoczesnym zmniejszeniu zużycia masowego tworzywa.

8. Wnioski

Niniejsza praca przedstawia obszerny przegląd literaturowy, który pozwolił na zainspirowanie autora do zbadania zwilżalności warstw Al_2O_3 wytworzonych na stopie aluminium EN AW-5251, przeznaczonych do zastosowań tribologicznych. W związku z powyższym na podstawie danych dobranych według Planów Hartley'a (dla warstw bez modyfikacji i modyfikowanych obróbką cieplno-chemiczną) i planu całkowitego (dla zmiennej gęstości prądowej i temperatury elektrolitu) wytworzono warstwy tlenkowe. Przeprowadzone badania na wytworzonych warstwach pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zmiany parametrów anodowania warstw tlenkowych (gęstość prądowa, temperatura elektrolitu, czas procesu) oraz obróbka cieplno-chemiczna wpływają na grubość warstw Al_2O_3 .
2. Obróbka cieplno-chemiczna warstw Al_2O_3 przeprowadzona w roztworze dwuchromianu sodu przyczyniła się do powstania warstwy składającej się z węglanu sodowo-dihydroksyglinowego ($\text{AlCH}_2\text{NaO}_5$) oraz tlenku chromu sodu (NaCrO_2). Tlenek chromu sodu to pochodna tlenków chromu szeroko wykorzystywanych w węzłach tribologicznych podczas tarcia technicznie suchego, jako materiały smarowe ograniczające zużycie.
3. Zastosowanie obróbki cieplno-chemicznej warstw przy użyciu dwuchromianu sodu przyczyniło się do znacznego zwiększenia zwilżalności warstw (niższy kąt zwilżania). Kąt zwilżania zmniejszył się z $71,95 \pm 4,7^\circ$ (próbka 01K - bez obróbki) do $22,55 \pm 1,95^\circ$ (próbka 02H) dla próbek wytwarzanych w tych samych warunkach anodowania. Jest to ponad trzykrotne zwiększenie zwilżalności powierzchni i wytworzenie warstwy o właściwościach silnie hydrofilowych. Najniższy kąt zwilżania zmierzono dla próbki 02D wytwarzanej przy gęstości prądu 4 A/dm^2 , w elektrolicie o temperaturze 298 K, w czasie 90 minut i wyniósł on $8,62 \pm 2,02^\circ$.

4. Wytworzone zostały również warstwy o właściwościach hydrofobowych (pomiar kąta zwilżania z użyciem wody), wytworzone w procesie anodowania przez 20 minut, przy gęstości prądu 2 A/dm^2 , w 283 K (kąt zwilżania: $95,33 \pm 3,86^\circ$) oraz 1 A/dm^2 , w 283 K (kąt zwilżania $90,8 \pm 2,70^\circ$).
5. Zastosowanie obróbki cieplno-chemicznej wpływa na wzrost mikrotwardości warstw Al_2O_3 . Obróbka cieplno-chemiczna przyczyniła się do wzrostu mikrotwardości o 1000 MPa dla warstw po obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu i o ponad 1500 MPa dla warstw po obróbce cieplno-chemicznej w roztworze siarczanu sodu w porównaniu z warstwą bez obróbki.
6. Obróbka cieplno-chemiczna w dwuchromianie sodu przyczyniła się do wytworzenia warstw o wyższej chropowatości (wysokie parametry amplitudowe) i wysokim parametrze Svk odpowiadającym za wysoką zdolność przenoszenia tworzywa na powierzchnię, wykazując właściwości samosmarujące.
7. Warstwy Al_2O_3 poddane obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu charakteryzują się znacznie wyższym współczynnikiem tarcia μ oraz dużo niższym zużyciem masowym tworzywa w stosunku do warstw nie poddanych modyfikacji. Dużo niższe zużycie masowe trzpienia polimerowego współpracującego ślizgowo z warstwami modyfikowanymi dwuchromianem sodu tłumaczyć można wystąpieniem tlenku chromu sodu na powierzchni warstwy, wysoką zwilżalnością powierzchni oraz wysokim parametrem Svk . Wszystkie wymienione parametry przyczyniają się do lepszej współpracy ślizgowej tworząc samosmarującą się warstwę.

Przedstawione powyżej wnioski, które szerzej zostały opisane w rozdziałach części eksperymentalnej pracy potwierdzają założenia zawarte w tezie pracy.

Literatura

- [1] Hatch, J.E. *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*; ASM International: Cleveland, OH, USA, 1984.
- [2] Khoei, A.R.; Maters, I.; Gethin, D.T. Design optimisation of aluminium recycling processes using Taguchi technique. *J. Mater. Process. Tech.* 2002, 127, 96-106.
- [3] Vargel, C. *Corrosion of Aluminium*; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2004.
- [4] Davis, J.R. *Corrosion of Aluminium and Aluminium Alloys*; ASM International: Novelty, OH, USA, 1999.
- [5] Hirsch, J.; Skrotzki, B.; Gottstein, G. *Aluminum Alloys: Their Physical and Mechanical Properties*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008.
- [6] Gao, N. *Aluminum Alloys: Printed Edition of the Special Issue Published in Metals*; MDPI, Basel, Switzerland, 2018.
- [7] Starke, E.A.; Staley, J.T. Application of modern aluminium alloys to aircraft. *Prog. Aerosp. Sci.* 1996, 32, 131-172.
- [8] Miller, W.S.; Zhuang, L.; Bottema, J.; Witterbrood, A.J.; De Smet, P.; Haszler, A.; Vieregge, A. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry. *Mat. Sci. Eng. A-struct.* 2000, 280, 37-49.
- [9] Calcraft, R.C.; Wahab, R.A.; Bottema, J.; Viano, D.M.; Schumann, G.O.; Phillips, R.H.; Ahmed, N.U. The development of the welding procedures and fatigue of butt-welded structures of aluminium-AA5383. *J. Mater. Process. Tech.* 1999, 92-93, 60-65.
- [10] Poznak, A.; Freiberg, D.; Sanders, P. *Chapter 10 - Automotive wrought aluminium alloys. In Fundamentals of Aluminium Metallurgy*; Lumley, R.N., Ed.; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2018; 333-386.
- [11] Lee, W.; Park, S.J. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chem. Rev.* 2014, 114, 7487-7556.
- [12] Marcus, P.; Oudar, J. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*; Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA, 1995.
- [13] Diggle, J.W.; Downie, T.C.; Goulding, C.W. Anodic oxide films on aluminum. *Chem. Rev.* 1969, 69, 365-405.
- [14] Kök, M.; Özdin, K. Wear resistance of aluminium alloy and its composites reinforced by Al₂O₃ particles. *J. Mater. Process. Tech.* 2007, 183, 301-309.

- [15] Stepniowski, W.J.; Moneta, M.; Karczewski, K.; Michalska-Domanska, M.; Czujko, T.; Mol, J.M.; Buijnsters, J.G. Fabrication of copper nanowires via electrodeposition in anodic aluminum oxide templates formed by combined hard anodizing and electrochemical barrier layer thinning. *J. Electroanal. Chem.* 2018, 809, 59-66.
- [16] Niedźwiedź, M.; Skoneczny, W.; Bara, M. The Influence of Anodic Alumina Coating Nanostructure Produced on EN AW-5251 Alloy on Type of Tribological Wear Process. *Coatings*. 2020, 10, 1-9.
- [17] Bara, M.; Kmita, T.; Korzekwa, J. Microstructure and properties of composite coatings obtained on aluminium alloys. *Arch. Metall. Mater.* 2016, 61, 1107-1112.
- [18] Kok, M. Production and mechanical properties of Al₂O₃ particle-reinforced 2024 aluminium alloy composites. *J. Mater. Process. Tech.* 2005, 161, 381-387.
- [19] Kmita, T.; Bara, M. Surface oxide layers with an increased carbon content for applications in oil-less tribological systems. *Chem. Process. Eng.* 2012, 33, 479-486.
- [20] Kmita, T.; Skoneczny, W. Increase of operational durability of a plastic material-oxide coating couple as a result of the application of a pulsed anodizing process. *Eksploat. Niezawodn.* 2010, 45, 77-82.
- [21] Choudhary, R.K.; Mishra, P.; Kaina, V.; Singh, K.; Kumar, S.; Chakravartty, J.K. Scratch behavior of aluminium anodized in oxalic acid: Effect of anodizing potential. *Surf. Coat. Technol.* 2015, 283, 135-147.
- [22] Xina, Y.; Huoa, K.; Hub, T.; Tanga, G.; Chu, P.K. Mechanical properties of Al₂O₃/Al bi-layer coated AZ91 magnesium alloy. *Thin Solid Films* 2009, 517, 5357-5360.
- [23] Zhang, L.; Cho, H.S.; Li, F.; Metzger, R.M.; Doyle, W.D. Cellular growth of highly ordered porous anodic films on aluminium. *J. Mater. Sci. Lett.* 1998, 17, 291-294.
- [24] Aerts, T.; Dimogerontakis, T.; De Graeve, I.; Franssaer, J.; Terryn, H. Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surf. Coat. Technol.* 2007, 201, 7310-7317.
- [25] Hao, L.; Cheng, B.R. Sealing processes of anodic coatings-Past, present, and future. *Met. Finish.* 2000, 98, 8-18.
- [26] Kyungtae, K.; Moonjung, K.; Sung, M.C. Pulsed electrodeposition of palladium nanowire arrays using AAO template; *Mater. Chem. Phys.* 2006, 98, 278-282.
- [27] Bartolome, M.J.; Lopez, V.; Escudero, E.; Caruana, G.; Gonzales, J.A. Changes in the specific surface area of porous aluminium oxide films during sealing. *Surf. Coat. Technol.* 2006, 200, 4530-4537.
- [28] Hoar, T.P.; Wood, G.C. The sealing of porous anodic oxide films on aluminium. *Electrochim. Acta.* 1962, 7, 333-353.

- [29] Whelan, M.; Cassidy, J.; Duffy, B. Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodized aluminium. *Surf. Coat. Technol.* 2013, 235, 86-96.
- [30] Bara, M.; Niedźwiedź, M.; Skoneczny, W. Influence of Anodizing Parameters on Surface Morphology and Surface-Free Energy of Al₂O₃ Layers Produced on EN AW-5251 Alloy. *Materials*. 2019, 695, 1-11.
- [31] Zhang, X.; Shi, F.; Niu, J.; Jiang, Y.G.; Wang, Z.Q. Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 621-633.
- [32] Wang, Q.; Zhang, B.W.; Qu, M.N.; Zhang, J.Y.; He, D.Y. Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid. *Appl. Surf. Sci.* 2008, 254, 2009-2012.
- [33] Xu, X.; Zhu, Y.; Zhang, L.; Sun, J.; Huang, J.; Huang, J. Chen, J.; Cao, Y. Hydrophilic poly(triphenylamines) with phosphonate groups on the side chains: synthesis and photovoltaic applications. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 4329-4336.
- [34] Zhang, Z.; Wu, Q.; Song, K.; Ren, S.; Lei, T.; Zhang, Q. Using Cellulose Nanocrystals as a Sustainable Additive to Enhance Hydrophilicity, Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Poly(methyl methacrylate) Blend. *ACS. Sustain. Chem. Eng.* 2015, 3, 574-582.
- [35] Li, X.; Liu, K.L.; Wang, M.; Wong, S.Y.; Tiju, W.C.; He, C.B.; Goh, S.H.; Li, J. Improving hydrophilicity, mechanical properties and biocompatibility of poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] through blending with poly[(R)-3-hydroxybutyrate]-alt-poly(ethylene oxide). *Acta Biomater.* 2009, 5, 2002-2012.
- [36] Ghanbari, A.; Attar, M.M. Surface free energy characterization and adhesion performance of mild steel treated based on zirconium conversion coating: A comparative study. *Surf. Coat. Tech.* 2014, 246, 26-33.
- [37] Sobolewski, S.; Lodes, M.A.; Rosiwal, S.M.; Singer, R.F. Surface energy of growth and seeding side of free standing nanocrystalline diamond foils. *Surf. Coat. Tech.* 2013, 232, 640-644.
- [38] Schustera, J.M.; Schvezova, C.E.; Rosenberger, M.R. Effect of the contact angle on the morphology, residence time distribution and mass transfer into liquid rivulets: A CFD study. *Chem. Eng. Sci.* 2018, 176, 356-366.
- [39] Thieme, M.; Worch, H. Ultrahydrophobic aluminium surfaces: properties and EIS measurements of different oxidic and thin-film coated states. *J. Solid State Electrochem.* 2006, 10, 737-745.
- [40] Wojciechowski, Ł.; Nosal, S. The application of free surface energy measurement to valuation of adhesive scuffing. *Eksplot. Niezawodn.* 2010, 1, 83-89.

- [41] Ohtsu, N.; Hirano, Y. Growth of oxide layers on NiTi alloy surfaces through anodization in nitric acid electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 2017, 325, 75-80.
- [42] Mokhtari, S.; Karimzadeh, F.; Abbasi, M.H.; Raeissi, K. Development of superhydrophobic surface on Al 6061 by anodizing and the evaluation of its corrosion behavior. *Surf. Coat. Technol.* 2017, 324, 99-105.
- [43] Buijnters, J.G.; Zhong, R.; Tsyntsar, N.; Celis, J.-P. Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide. *ACS. Appl. Mater. Inter.* 2013, 5, 3224-3233.
- [44] Kim, D.; Hwang, W.; Park, H.C.; Lee, K.-H. Superhydrophobic nanostructures based on porous alumina. *Curr. Appl. Phys.* 2007, 8, 770-773.
- [45] Tasaltin, N.; Sanli, D.; Jonáš, A.; Kiraz, A.; Erkey, C. Preparation and characterization of superhydrophobic surfaces based on hexamethyldisilazane-modified nanoporous alumina. *Nanoscale. Res. Lett.* 2011, 6, 1-8.
- [46] Vargel, C. *Corrosion of Aluminium-second edition*; Elsevier Science. 2020.
- [47] Mazzolani, F. *Aluminium Alloy Structures: Edition 2*; CRC Press, 1994.
- [48] Meyveci, A.; Karacan, .; Çalığülü, U.; Durmuş, H. Pin-on-disc characterization of 2xxx and 6xxx aluminium alloys aged by precipitation age hardening. *J. Alloy. Compd.* 2010, 491, 278-283.
- [49] Mondolfo, L.F. *Aluminum Alloys: Structure and Properties*; Elsevier Science: London, UK, 2013.
- [50] Sobczak, J. *Podstawy syntezy stopów*; Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa, Kraków, 1997.
- [51] Dobrzański, L.A. *Wprowadzenie do nauki o materiałach*; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007.
- [52] Przybyłowicz, K. *Metalożnawstwo*; WNT, Warszawa 1999.
- [53] Davis J.R. *ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International, 1993.
- [54] Davis, J.R. *Aluminum and Aluminum Alloys, in Metals Handbook Desk Edition, 2nd ed.*; ASM International, 1998, 417-505.
- [55] Altenpohl, D.G. *Aluminum: Technology, Applications, and Environment, 6th ed.*; The Aluminum Association Inc. and TMS, 1998.
- [56] Dobrzański, L.A. *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*; WNT, Warszawa, Polska, 2006.

- [57] Thompson, G.E. Porous anodic alumina: Fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* 1997, 297, 192-201.
- [58] Lee, W.; Ji, R.; Gosele, U.; Nielsch, K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nat. Mater.* 2006, 5, 741-747.
- [59] Dong, H. *Surface engineering of light alloys*; Woodhead Publishing Ltd. Cambridge, U.K, 2010.
- [60] David, R. *L.CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Wyd. 83, CRC Press, Boca Raton, USA, 2003, 4-20.
- [61] David, R. *L.CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Wyd. 73, CRC Press, Boca Raton, USA, 1933, 4-36.
- [62] Kosacka, E. *Metoda spiekowo-rozpadowa J. Grzymka wytwarzania tlenku glinu i cementu z surowców krajowych*; Przegląd Geologiczny. 5/1974. Warszawa, Polska, 1974, 197-200.
- [63] Paglia, G. *Determination of the Structure of γ -Alumina using Empirical and First Principles Calculations Combined with Supporting Experiments*; Curtin University of Technology, 2004.
- [64] Wiberg, N.; Holleman A.F. *Inorganic chemistry*; Academic Press, San Diego, USA, 2001.
- [65] T. Biestek. J. Weber. *Powłoki konwersyjne*; WNT, Warszawa, Polska, 1968.
- [66] Keller, F.; Hunter, M.S.; Robinson, D. L. Discussion of "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium". *J. Electrochem. Soc.* 1954, 101, 6, 411-419.
- [67] Baumann, W.Z. *Physik*. 1939, 111, 707-736.
- [68] Sheasby, P.G.; Pinner, R.; Wernick, S. *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, 6th edition*; ASM International. Ohio, USA, 2001.
- [69] Gabe, D.R. Hard anodizing-what do we mean by hard? *Met. Finish.* 2002, 100, 52-58.
- [70] Skoneczny, W. *Kształtowanie właściwości warstw wierzchnich aluminium i jego stopów metodą anodowania twardego*; Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej Filii w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała, Polska, 2001.
- [71] Gołąb, A.; Łągiełka, E. Struktura warstw tlenkowych otrzymywanych na stopie PA2 dla celów tribologicznych. *Archiwum Nauki o Materiałach*, 1993, 4, 329-344.
- [72] Mazurkiewicz, B.; Lelek-Borkowska, U. *Powłoki antykorozyjne i dekoracyjne*; Kraków, Polska 2009.
- [73] Kape, J.M. Unusual Anodization Processes and Their Practical Significance. *Electroplating and Metal Finishing* 1961, 19, 407-415.

- [74] Kape, J.M. Anodizing in Aqueous Solutions of Organic Carboxylic Acids. Transactions of the Institute of Metal Finishing 1967, 23, 395.
- [75] Brace, A.; Sheasby, W. *The technology of anodizing aluminium*. Technicopy Limited, U.K., 1979.
- [76] Kwolek, P.; Drapała, D.; Krupa, K.; Obłój, A.; Tokarski, T.; Sieniawski, J. Mechanical properties of a pulsed anodised 5005 aluminium Alloy. Surf. Coat. Technol. 2020, 383, 1-8.
- [77] Zhao, N.-Q.; Jiang, X.-X.; Shi, C.-S.; Li, J.-J.; Zhao, Z.-G.; Du, X.-W. Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure. J. Mater. Sci. 2007, 42, 3878-3882.
- [78] Sulka, G.D. *Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing*. In *Nanostructured Materials in Electrochemistry*; Eftekhari, A., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA: Weinheim, Germany, 2008; 8-20.
- [79] Liu, P.; Singh, V.P.; Rajaputra, S. Barrier layer nonuniformity effects in anodized aluminum oxide nanopores on ITO substrates. Nanotechnology. 2010, 21.
- [80] Sattler, K. *Handbook of Nanophysics/Functional Nanomaterials*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2011.
- [81] Bononi, M.; Giovanardi, R.; Bozza, A.; Mattioli, P. Pulsed current effect on hard anodizing process of 2024-T3 aluminium alloy. 2016, 289, 110-117.
- [82] Józefowicz, M. Hard coat aluminum anodizing. Met. Finish. 2005, 103, 39-41.
- [83] Lee, W.; Schwirn, K.; Steinhart, M.; Pippel, E.; Scholz, R.; Gösele, U. Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium. Nat. Nanotechnol. 2008, 3, 234-239.
- [84] Brace, A. *Hard Anodizing of Aluminium*. Technicopy Limited, Stonehouse, U.K., 1987.
- [85] Tomassi, P. Warstwy kompozytowe tlenek glinu-metal otrzymywane metodą elektrochemiczną. Inżynieria powierzchni, 1999, 1, 10-15.
- [86] Leontiev, A.P.; Roslyakov, I.V.; Napolskii, K.S. Complex influence of temperature on oxalic acid anodizing of aluminium. Electrochim. Acta 2019, 319, 88-94.
- [87] Henley, V.F. *Anodic oxidation of aluminum and its alloys*. Pergamon Press. New York, USA, 1982.
- [88] Skoneczny, W. Mechanizm formowania powłoki tlenkowej na aluminium w wyniku obróbki elektrochemicznej. Inżynieria Powierzchni, 1999, 1, 35-40.
- [89] Hübner, W.; Speiser, G. *Die Praxis der Anodischen Oxidation der Aluminium*; Aluminium-Verlag. Dusseldorf, Germany, 1988.

- [90] Skoneczny, W. Warstwy tlenkowe otrzymane metodą elektrolityczną na stopie aluminium AlMg2. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 1999, 20, 363-373.
- [91] Poradnik galwanotechnika, WNT, Polska, Warszawa, 1985
- [92] Wołek, M. *Elementy ślizgowe par czterofluoroetyleny i stopów aluminium o specjalnie przygotowanej warstwie zewnętrznej*. Uniwersytet Śląski, Katowice, Polska, 1983.
- [93] Gołąb, A.; Józefów, A. Trwałość filmu ślizgowego z PTFE i grafitu na powierzchni utlenionego elektrolitycznie aluminium. *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, 1999, 34, 627-632.
- [94] T. Kmita. *Właściwości gradientowych warstw węglowych na bazie tlenku glinu*. Praca doktorska. Uniwersytet Śląski, Sosnowiec 2007.
- [95] Hebda, M.; Wachal, A. *Trybologia*, WNT, Polska, Warszawa 1980.
- [96] Yerokhin, A.L.; Nie, X.; Leyland, X.; Matthews, A.; Dowey, S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Tech.* 1999, 122, 73-93.
- [97] Nie, X.; Meletis, E.I.; Jiang, J.C.; Leyland, A.; Yerokhin, A.L.; Matthews, A. Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis. *Surf. Coat. Tech.* 2002, 149, 245-251.
- [98] Rama Krishna L.; Sudha Purnima, A.; Sundararajan, G. A comparative study of tribological behavior of microarc oxidation and hard-anodized coatings. *Wear*. 2006, 261, 1095-1101.
- [99] Korzekwa, J.; Bara, M.; Pietraszek, J.; Pawlus, P. Tribological behaviour of Al₂O₃/inorganic fullerene-like WS₂ composite layer sliding against plastic. *Int. J. Surf. Sci. Eng.* 2016, 10, 1-15.
- [100] Bara, M.; Skoneczny, W.; Kaptacz, S. TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF A GRAPHITE MODIFIED AL₂O₃ COATING IN SLIDING CONTACT WITH POLYMER COMPOSITES. *Tribologia* 2009, 4, 23-32.
- [101] Remešová, M.; Tkachenko, S.; Kvarda, D.; et al. Effects of anodizing conditions and the addition of Al₂O₃/PTFE particles on the microstructure and the mechanical properties of porous anodic coatings on the AA1050 aluminium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 513, 1-10.
- [102] Bara, M.; Kubica, M. Influence of substrate preparation on the shaping of the topography of the surface of nanoceramic oxide layers. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 293, 306-311.
- [103] Bara, M. The estimation of influence of the substrate preparation on tribological properties of nanoceramic oxide layers. *Tribologia* 2014, 4, 9-20.

- [104] Fontana, M.G.; Staehle, R.W. *Advances in Corrosion Science and Technology*, Springer, New York-London, USA-UK, 2012.
- [105] Zaraska, L.; Sulka, G.D.; Jaskuła, M. Anodic alumina membranes with defined pore diameters and thicknesses obtained by adjusting the anodizing duration and pore opening/widening time. *J. Solid State Electrochem.* 2011, 15, 2427-2436.
- [106] Eftekhari, A. *Nanostructured Materials in Electrochemistry*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008.
- [107] Malek, K.; Brzózka, A.; Rygula, A.; Sulka, D.G. SERS imaging of silver coated nanostructured Al and Al₂O₃ substrates. The effect of nanostructure; *J. Raman Spectrosc.* 2014, 45, 281-291.
- [108] Pisarek, M.; Nowakowski, R.; Kudelski, A.; Holdynski, M.; Rogulska, A.; Janik-Czachor, Maria.; Kurowska-Tabor, E.; Sulka, D.G. Surface modification of nanoporous alumina layers by deposition of Ag nanoparticles. Effect of alumina pore diameter on the morphology of silver deposit and its influence on SERS activity. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 357, 1736-1742.
- [109] Dobrzański, L.A.; Dobrzańska-Danikiewicz, A.D. *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*; International OCSCO World Press, Polska, Gliwice, 2011.
- [110] Praca zbiorowa-pod redakcją Marii Głowackiej, *Metalożnawstwo*, Polska, Gdańsk 1996.
- [111] Czada, C.; Gasowski, W. *Barwienie aluminium i jego stopów*. WNT, Polska, Warszawa 1961.
- [112] Zuo, Y.; Zhao, P.H.; Zhao, J.M. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions. *Surf. Coat. Technol.* 2003, 166, 237-242.
- [113] Hao, L.; Cheng, B.R. Sealing processes of anodic coatings - Past, present, and future. *Met. Finish.* 2002, 100, 52-58.
- [114] Barbésis, F.; Capurro, M. Wetting in the nanoscale: A continuum mechanics approach. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2008, 326, 201-210.
- [115] Critchlow, G.W.; Yendall, K.A.; Bahrani.; Quinn, A.; Andrews, F. Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2006, 26, 419-453
- [116] Öchsner, A.; Gegner, J. Critical analysis of the substrate deformation correction in the thick-adherend tensile-shear test. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2004, 24, 37-41.
- [117] Sikora, R. *Obróbka tworzyw wielkocząsteczkowych*; Wydawnictwo Edukacyjne, Polska, Warszawa 1995.

- [118] Rudawska, A. *Wybrane zagadnienia konstytuowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych*; Politechnika Lubelska, Polska, Lublin 2013.
- [119] McCarthy, S.A. Dynamic contact angle analysis and its application to paste PVC products. *Polimery* 1998, 43, 314-319.
- [120] Czaplicki, J.; Ćwikliński, J.; Godzimirski, J.; Konar, P. *Klejenie tworzyw konstrukcyjnych*; WKiŁ, Polska, Warszawa 1987.
- [121] Lugscheider, E.; Bobin, K. The influence on surface free energy of PVD-coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2001, 142-144, 755-760.
- [122] Baldan, A. Adhesion phenomena in bonded joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2012, 38, 95-116.
- [123] Żenkiewicz, M. *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*; WNT, Polska, Warszawa 2000.
- [124] Extrand, C.W. A thermodynamic model for contacts angle hysteresis. *J. Colloid. Interf. Sci.* 1998, 207, 11-19.
- [125] Vedantam, S.; Panchagnula, M.V. Constitutive modeling of contact angle hysteresis. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2008, 321, 393-400.
- [126] Zielecka, M. Methods of contact angle measurement as a tool for characterization of wettability of polymers. *Polimery* 2004, 49, 327-332.
- [127] Barnat - Hunek, D. *Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych*; Politechnika Lubelska, Polska, Lublin 2016.
- [128] Wu, S. *Polymer interface and adhesion*, CRC Press, USA, Nowy Jork 1982.
- [129] Hay, K.M.; Dragila, M.I.; Liburdy, J. Theoretical model for the wetting of a rough surface, *J. Colloid. Interf. Sci.* 2008, 325, 472-477.
- [130] Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water, *J. Ind. Eng. Chem.* 1936, 28, 988-994.
- [131] Han, S.; Yang, R.; Li, C.; Yang, L. The Wettability and Numerical Model of Different Silicon Microstructural Surfaces. *Appl. Sci.-Basel.* 2019, 9, 1-16.
- [132] Cassie, A.B.D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *T. Faraday Soc.* 1944, 40, 546.
- [133] Bico, J.; Tordeux, C.; Quere D. Roughwetting. *Europhys. Lett.* 2001, 55, 214-220.
- [134] Cazabat, A.M.; Stuart, M.A.C. Dynamics of wetting: effects of surface roughness, *J. Phys. Chem. A.* 1986, 90, 5845-5849.

- [135] Rudawska, A. *Przygotowanie powierzchni do klejenia wybranych materiałów konstrukcyjnych*; Politechnika Lubelska, Polska, Lublin 2017.
- [136] Ebnesajjad, S. *Adhesives technology handbook-2nd Edition*. Inc. Norwich, USA, NY 2008.
- [137] Kuczmazewski, J. *Fundamentals of metal-metal adhesive joint design*; Politechnika Lubelska. Oddział PAN w Lublinie, Polska, Lublin 2006.
- [138] Packam, D. E. Surface energy, surface topography and adhesion. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2003, 23, 437 - 448.
- [139] Lenkiewicz, M. New method of analysis of the surface free energy of polymeric materials calculated with Owens-Wendt and Neumann methods. *Polimery* 2006, 51, 584-587.
- [140] Żenkiewicz, M. Comparative study on the surface free energy of a solid calculated by different methods. *Polym. Test.* 2007, 26, 14-19.
- [141] Żenkiewicz, M.. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 2007, 24, 137-145.
- [142] Rudawska, A. Swobodna energia powierzchniowa i struktura geometryczna powierzchni wybranych kompozytów epoksydowych. *Polimery* 2008, 53, 452-456.
- [143] Rudawska, A. Wytrzymałość połączeń klejowych blach tytanowych po różnych sposobach przygotowania powierzchni. *Inżynieria Materiałowa* 2009, 5, 341-345.
- [144] Lee, L.H. Roles of molecular interactions in adhesion, adsorption, contact angle and wettability. *J. Adhes. Sci. Technol.* 1993, 7, 538-634.
- [145] Qin, X.; Chang, W.V. The role of interfacial free energy in wettability, solubility, and solvent crazing of some polymeric solids. *J. Adhes. Sci. Technol.* 1996, 10, 963-987.
- [146] Ahadian, S.; Mohseni, M.; Morawian, S. Ranking proposed models for attaining surface free energy of powders using contact angle measurements. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2009, 29, 458-469.
- [147] Shalel-Levanon, S.; Marmur, A. Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2003, 362, 489-499.
- [148] González-Martín, M.L.; Jańczuk, B.; Labajos-Broncano, L.; Bruque, J.M.; González-García, C.M. Analysis of the Silica Surface Free Energy by the Imbibition Technique. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2001, 240, 467-472.
- [149] Baldan, A. Adhesion phenomena in bonded joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2012, 38, 95 - 116.

- [150] Żenkiewicz, M. Wettability and surface free energy of a radiation-modified polyethylene film. *Polimery* 2005, 50, 365 - 370.
- [151] Żenkiewicz, M. Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych. *Polimery*, 2007, 52, 760 - 767.
- [152] Niedźwiedź, M.; Skoneczny, W.; Bara, M. Influence of Conditions for Production and Thermo-Chemical Treatment of Al₂O₃ Coatings on Wettability and Energy State of Their Surface. *Coatings* 2020, 10, 1-16.
- [153] Rudawska, A.; Jacniacka, E. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2009, 4, 451-457.
- [154] Van Oss, C.J.; Good, R.; Chaudhury, M. The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces, *J. Colloid. Interf. Sci.* 1986, 111, 378 - 390.
- [155] Zdziennicka, A.; Szymczyk, K.; Jańczuk, B. Correlation between surface free energy of quartz and its wettability by aqueous solutions of nonionic, anionic and cationic surfactants. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2009, 340, 243-248.
- [156] Faibish, R.S.; Yoshida, W.; Cohen, Y. Contact Angle Study on Polymer-Grafted Silicon Wafers. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2002, 256, 341-350.
- [157] Good, R.J.; van Oss, C.J. *Modern Approaches to Wettability, Theory and Applications*; Plenum Press, USA, NY, 1992.
- [158] Król, P.; Byczyński, Ł. Wpływ budowy chemicznej kopolimerowpoli(uretanowo-siloksanowych) na wartości swobodnej energii powierzchniowej powłok z nich otrzymywanych. *Polimery* 2008, 11-12, 808-816.
- [159] Capanidis, D. *Wpływ modyfikacji polioksymetylen (POM) napelniaaczem szklanym na efektywność trwałościową elementów maszyn*; Politechnika Częstochowska, Polska, Częstochowa 2013.
- [160] Capanidis, D. Selected aspects of the methodology of tribological investigations of polymer materials. *Arch. Civ. and Mech. Eng.* 2007, 7, 39-55.
- [161] Szczerek, M.; Wiśniewski, M. *Tribologia i trybotechnika*. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu, Polska, Radom 2000.
- [162] Wieleba, W. *Analiza procesów tribologicznych zachodzących podczas współpracy kompozytów PTFE ze stalą*; Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Polska, Wrocław 2002.
- [163] Capanidis, D.; Kowalewski, P.; Leśniewski.; Paszkowski, M.; Wieleba, W. *Rola badań tribologicznych w aspekcie zwiększania trwałości i niezawodności eksploatacyjnej maszyn i urządzeń użytkowanych w Zagłębiu Miedziowym*; Zeszyty Naukowe DWSPiT. Studia z Nauk Technicznych. 2015, 4, 47-64.
- [164] Michalczewski, R.; Szczerek, M.; Tuszyński, W.; Wulczyński, J. Aparat czterokulowy do badania właściwości przeciwzużyciowych, przeciwzatarciowych i

- powierzchniowej trwałości zmęczeniowej z możliwością podgrzewania środka smarowego. *Tribologia* 2009, 1, 113-127.
- [165] Tuszyński, W.; Kalbarczyk, M.; Michalak, M. Badania tribologiczne kół zębatych stożkowych, cz. I - urządzenie i metodyka badawcza. *Tribologia* 2012, 2, 83-96.
- [166] Bara, M. Modification of the T-17 tester holder to enable tribological tests to be carried out in a roller-platecoupe. *Tribologia* 2018, 4, 5-12.
- [167] Jardet, V.; Zahouani, H.; Loubet, J.L.; Mathia, T.G.; Understanding and quantification of elastic and plastic deformation during a scratch test. *Wear* 1998, 218, 8-14.
- [168] Maszybrocka, J.; Cybo, J.; Barylski, A. Changes of micromechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene after elektron beam irradiation and uniaxial compression. *Chem. Listy* 2010, 104, 342-345.
- [169] Cybo, J.; Maszybrocka, J.; Duda, P.; Bartczak, Z.; Barylski, A.; Kaptacz, S. Properties of ultra-high-molecular-weight polyethylene with a structure modified by plastic deformation and electron-beam irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 125, 4197-4208.
- [170] Barylski, A. *Opracowanie metody analizy efektywności podwyższenia odporności na zużycie polimerów dla endoprotezoplastyki*. Uniwersytet Śląski, Polska, Sosnowiec 2013.
- [171] Praca zbiorowa, *Aluminium*. WNT, Warszawa, Polska 1967.
- [172] <https://www.kronosedm.pl/aluminium-pa2-aw-5251>, 07.12.2020
- [173] *Tribologiczny zestaw badawczy typu trzpień-płytki T-17 Instrukcja obsługi*; Instytut Technologii Eksploatacji - Państwowy Instytut Badawczy, 2008, 1-32.
- [174] Holmberg, K.; Laukkanen, A.; Ronkainen, H.; Wallin, K.; Varju, S.; Koskinen, J. Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface Part I: modelling stresses and strains. *Surf. Coat. Tech.* 2006, 200, 3793-3809.
- [175] Korzekwa, J.; Tenne, R.; Skoneczny, W.; Dercz. Two-step method for preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IF-WS}_2$ nano particles composite coating. *Phys. Status Solidi (A)* 2013, 210, 2298-2297.
- [176] Karaszewski, W.: Właściwości tribologiczne powłoki tlenku chromu nanoszonej metodą natryskiwania plazmowego. *Tribologia* 2001, 3, 295-304.

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska składa się obszernej analizy literaturowej dotyczącej aktualnego stanu wiedzy na temat warstw Al_2O_3 wytwarzanych na stopach aluminium. Skupiono się głównie na: procesie anodowania stopów aluminium, rodzajach elektrolitów wykorzystywanych w anodowaniu, rodzajach anodowania, warstwach Al_2O_3 do zastosowań tribologicznych, technologii procesu anodowania i modelach warstw tlenkowych. Poświęcono również uwagę charakterystyce aluminium i jego stopów. W celu znalezienia sposobów modyfikacji warstw tlenkowych skupiono się na obróbce cieplno-chemicznej. Przegląd bibliograficzny objął również wnikliwą analizę dotyczącą zwilżalności powierzchni, kątów zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej.

Część eksperymentalna pracy polegała na wytworzeniu warstw Al_2O_3 na podstawie trzech planów badawczych: dwóch planów Hartley'a oraz planu całkowitego (po wcześniejszym przygotowaniu próbek). Wszystkie warstwy tlenkowe zostały wytworzone metodą anodowania stałoprądowego stosując elektrolit trójskładnikowy. Na podstawie pierwszego Planu Hartley'a wytworzono warstwy Al_2O_3 dla trzech zmiennych parametrów anodowania (gęstość prądowa, czas procesu i temperatura elektrolitu). Drugi plan Hartley'a posłużył do wytworzenia warstw tlenkowych w stałej temperaturze elektrolitu (298 K), traktując jako zmienne: gęstość prądu, czas procesu oraz związki wykorzystane do obróbki cieplno-chemicznej po anodowaniu (woda destylowana, dwuchromian sodu, siarczan sodu). Na podstawie planu całkowitego wykonano próbki wykorzystując dwie zmienne anodowania (gęstość prądu, temperatura elektrolitu) oraz stały czas procesu wynoszący 20 minut.

Dla wszystkich wytworzonych warstw przeprowadzono pomiary grubości, kąta zwilżania powierzchni oraz obliczenia swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Warstwy wytworzone na podstawie Planu Hartley'a posłużyły do badań tribologicznych (przeprowadzonych na testerze T-17 w ruchu posuwisto-zwrotnym, w warunkach tarcia technicznie suchego) oraz stereometrycznych. Badania tribologiczne przyczyniły się do wyznaczenia współczynnika tarcia μ oraz zużycia masowego tworzywa. W wyniku badań stereometrycznych wyznaczono parametry amplitudowe, krzywe nośności oraz obrazy izometryczne powierzchni. Warstwy anodowane na podstawie planu całkowitego posłużyły do badań sklerometrycznych i ich analizy stereometrycznej. Wyznaczono przekroje poprzeczne zarysowań oraz wartości parametrów f_1 (spęczniecie materiału) i f_2 (zagłębienie rysy), wyznaczając na ich podstawie proces zużycia warstwy. Dla wybranych warstw po teście zarysowania wykonano również zdjęcia z użyciem mikroskopu skaningowego w celu oceny rodzaju pęknięć. Dodatkowo dla wybranych warstw zrealizowano badania mikrotwardości, morfologii powierzchni wraz analizą obrazu, badania nanostruktury, składu chemicznego EDS oraz badania dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) w celu identyfikacji składu fazowego.

Wyniki badań pozwoliły na określenie wpływu warunków wytwarzania warstw Al_2O_3 na zwilżalność powierzchni, a za co za tym idzie na właściwości tribologiczne. Poprzez zmianę parametrów wytwarzania warstw oraz obróbkę cieplno-chemiczną udało się ukształtować powierzchnie o skrajnie różnej zwilżalności. Wytworzono warstwy o właściwościach hydrofobowych (najwyższy kąt zwilżania zmierzony przy użyciu wody wyniósł $95,33 \pm 3,86^\circ$) oraz o właściwościach silnie hydrofilowych (najniższy kąt zwilżania

zmierzony przy użyciu wody wyniósł $8,62 \pm 2,02^\circ$). Najwyższą zwilżalnością powierzchni charakteryzowały się próbki poddane obróbce cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu (kąty zwilżania dla wszystkich próbek wyniosły poniżej $27,44 \pm 4,13^\circ$). Próbki te charakteryzował również najwyższy współczynnik tarcia μ (powyżej 0,2), najniższa wartość intensywności zużywania tworzywa tribopartnera (poniżej $26 \mu\text{g/km}$), najwyższa chropowatość powierzchni (najwyższe parametry amplitudowe) oraz najwyższy współczynnik S_{vk} (odpowiedzialny za współpracę ślizgową). Zastosowanie dwuchromianu sodu do obróbki cieplno-chemicznej przyczyniło się również do zwiększenia mikrotwardości warstw o ponad 1000 MPa, najwyższa wartość została osiągnięta dla warstwy poddanej obróbce cieplno-chemicznej w roztworze siarczanu sodu. Warstwy wytworzone w wyniku obróbki cieplno-chemicznej w roztworze dwuchromianu sodu wykazały pojawienie się w składzie fazowym obecności węglanu sodowo-dihydroksyglinowego ($\text{AlCH}_2\text{NaO}_5$) oraz tlenku chromu sodu (NaCrO_2) będącego pochodną tlenku chromu wykorzystywanego w powierzchniach samosmarujących.

Summary

This doctoral dissertation consists of an extensive literature analysis on the current state of knowledge on Al_2O_3 layers produced on aluminum alloys. The main focus was on: the anodizing process of aluminum alloys, types of electrolytes used in anodizing, types of anodizing, Al_2O_3 layers for tribological applications, technology of the anodizing process and models of oxide layers. Attention has also been paid to the characteristics of aluminum and its alloys. In order to find ways to modify the oxide layers, the focus was on thermo-chemical treatment. The bibliographic review also included an in-depth analysis of surface wettability, contact angles and surface free energy.

The experimental part of the work consisted in the production of Al_2O_3 layers on the basis of three research plans: two Hartley's plans and the total plan (after preparation of samples). All the oxide layers were produced by the direct current anodizing method using a three-component electrolyte. Based on the first Hartley Plan, Al_2O_3 layers were produced for three variable anodizing parameters (current density, process time and electrolyte temperature). Hartley's second plan was used to create oxide layers at a constant electrolyte temperature (298 K), treating as variables: current density, process time and compounds used for thermo-chemical treatment after anodizing (distilled water, sodium dichromate, sodium sulfate). Based on the overall plan, samples were made using two anodizing variables (current density, electrolyte temperature) and a constant process time of 20 minutes.

For all produced layers, measurements of the thickness, the contact angle of the surface and the calculation of the surface free energy (SFE) were carried out. The layers produced on the basis of the Hartley Plan were used for tribological tests (carried out on the T-17 tester in reciprocating motion, under dry friction conditions) and for stereometric tests. The tribological tests contributed to the determination of the friction coefficient μ and the mass wear of the material. As a result of stereometric tests, amplitude parameters, load-bearing curves and isometric images of the surface were determined. The anodized layers on the basis of the total plan were used for sclerometric studies and their stereometric analysis. The cross-sections of the scratches and the values of the parameters f_1 (material swelling) and f_2 (crack depth) were determined, on their basis the layer wear process was determined. For selected layers, after the scratch test, photos were also taken using a scanning microscope to assess the type of cracks. Additionally, for selected layers, tests of microhardness, surface morphology with image analysis, nanostructure tests, EDS chemical composition and X-ray diffraction (XRD) tests were carried out to identify the phase composition.

The results of the research allowed to determine the influence of the Al_2O_3 layer production conditions on the surface wettability, and thus on the tribological properties. By changing the parameters of layer production and thermo-chemical treatment, it was possible to shape surfaces with extremely different wettability. The layers were produced with hydrophobic properties (the highest contact angle with water was $95.33 \pm 3.86^\circ$) and with strongly hydrophilic properties (the lowest contact angle with water was $8.62 \pm 2.02^\circ$). The highest surface wettability was characteristic for the samples subjected to thermo-chemical treatment in sodium dichromate solution (the contact angles for all samples were below $27.44 \pm 4.13^\circ$). These samples were also characterized by the highest coefficient of friction μ

(above 0.2), the lowest value of the wear intensity of the tribopartner material (below 26 $\mu\text{g}/\text{km}$), the highest surface roughness (the highest amplitude parameters) and the highest Svk coefficient (responsible for sliding cooperation). The use of sodium dichromate for thermo-chemical treatment also contributed to increasing the microhardness of the layers by over 1000 MPa, the highest value was achieved for the layer subjected to thermo-chemical treatment in sodium sulphate solution. The layers produced as a result of thermo-chemical treatment in a sodium dichromate solution showed the presence of sodium dihydroxy aluminum carbonate ($\text{AlCH}_2\text{NaO}_5$) and sodium chromium oxide (NaCrO_2), a derivative of chromium oxide used in self-lubricating surfaces, in the phase composition.